Studien über Jodlösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Albin Hermsdorf

aus **Noßwitz** bei Rochlitz (Sachsen).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 17. Dezember 1909.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

sage ich auch an dieser Stelle für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Zu besonderem Danke bin ich

Herrn Privatdozent Dr. phil. P. Waentig

verpflichtet für seine stetige liebenswürdige Unterstützung, die er mir während des Verlaufs meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9
Die Ausführung der optischen Versuche 12
Optische Vorversuche: Überblick über die Absorptionsverhältnisse bei Jodlösungen 22
Die Temperaturveränderlichkeit der Absorptionsspektren bei den „violetten“ Lösungen 25
Die Temperaturveränderlichkeit der Absorptionsspektren bei den „braunen“ Lösungen 32
Bestimmung der Lösungswärme von Jod in verschiedenen Flüssigkeiten 37
Verhalten der Löslichkeit von Jod in verschiedenen Flüssigkeiten bei Änderung der Temperatur 40
Molekulargewichtsbestimmungen 46
Prüfung des Beerschen Gesetzes und des elektrischen Leitvermögens bei Jodlösungen 59
Zusammenfassung 71

Einleitung.

Die Verschiedenheit der Farbe, welche Jod in seinen Lösungsmitteln zeigt, hat schon sehr oft Anlaß zu Untersuchungen zwecks Aufklärung dieser Tatsache gegeben; trotzdem besteht bis jetzt eine einheitliche Auffassung darüber noch nicht, sondern es lassen sich die Meinungen in zwei Gruppen teilen. Auf der einen Seite sind es Physiker wie E. Wiedemann[1]) und H. Ebert[2]), ferner noch G. Krüss und Ed. Thiele[3]), welche die Erscheinungen durch Annahme verschiedener Molekulargrößen des Jods erklärt haben. E. Beckmann hat diese Auffassung jedoch widerlegt, indem er durch ebullioskopische[4]) und kryoskopische[5]) Bestimmungen zeigte, daß die Molekulargewichte in den das Jod braun- und violettlösenden Flüssigkeiten innerhalb der Fehlergrenze dieselben wären. G. Krüss und Ed. Thiele haben diese Versuche nachgeprüft und im allgemeinen bestätigt, trotzdem sind sie aber bei ihrer Meinung, nach welcher es sich um verschiedene Molekulargrößen handelt, geblieben.

Zur Erklärung des Unterschiedes in der Färbung nahmen nun Beckmann und Stock in den braunen Lösungen das Vorhandensein von Additionsverbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel an. Sehr gestützt wird diese Auffassung durch später veröffentlichte Versuche von A. Hantzsch und A. Vagt.[6])

---

[1]) Wied. Ann. **41**, 299 (1890).
[2]) Sitzungsber. d. phys.-chem. Soc., Erlangen 1889. S. 3.
[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 52 (1894).
[4]) Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 76 (1889).
[5]) E. Beckmann u. Stock, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 107 (1895).
[6]) Ztschr. f. physik. Chem. **38**, 705 (1901).

Dieselben bestimmten das Verteilungsverhältnis von Jod in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen. Sie stellten diese Versuche so an, daß sie einmal Flüssigkeiten wählten, welche gleichgefärbte Jodlösungen lieferten, das andere Mal jedoch solche von verschiedener Farbe. Es ergab sich nun, daß im ersten Falle das Verteilungsverhältnis immer konstant blieb, während es im anderen Falle mit steigender Temperatur und Konzentration zugunsten der violetten Phase zunahm. Eine Reihe anderer Beobachtungen von verschiedenen Forschern sprechen ebenfalls für die Erklärung im Sinne E. Beckmanns.

Obgleich nun ziemlich sicher bewiesen ist, daß sich Jod in Lösung nicht polymerisiert, schien es doch nicht ohne Wert, zu ermitteln, ob nicht die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Jodlösungen von dem Standpunkte aus betrachtet, daß es sich bei den verschieden gefärbten Lösungen um verschiedengradige Bindung des Jods mit dem Lösungsmittel handelt, zur Aufklärung der Verhältnisse beitragen würde. Es sind in dieser Richtung schon eine Anzahl Versuche zur Erörterung der Konstitution der Jodlösungen angestellt worden; z. B. seien genannt die Arbeiten von E. Wiedemann[1]), G. Krüss und Ed. Thiele[2]) und Eduard Thiele[3]), welch' letzterer das Beersche Gesetz an den Jodlösungen prüfte und es dabei als ungültig fand. Für unsere optischen Untersuchungen diente jedoch als wichtigster Ausgangspunkt die von E. Wiedemann zuerst gemachte Beobachtung, daß sich die Färbung der Jodlösungen auffallend mit der Temperatur ändert. Wir sind umsomehr zur näheren Prüfung der ebenerwähnten Tatsache veranlaßt worden, als gerade in neuester Zeit von A. Hantzsch[4]) nachgewiesen worden ist, daß bei anderen intensiv gefärbten Lösungen solche Farbänderungen

[1]) Wied Ann. **41**, 299 (1890).

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 52 (1894).

[3]) Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 147 (1895).

[4]) Berl. Ber. **41**, 1216 (1908); **41**, 4328 (1908); Ztschr. f. physik. Chem. **63**, 367 (1908).

mit der Temperatur nicht eintreten. An die optischen Versuche anschließend, sind noch eine Anzahl anderer physikalisch-chemischer Messungen ausgeführt worden, über die im nachstehenden auch berichtet werden soll. Als Gesamtresultat hat sich dabei ergeben, daß alle Jodlösungen aufzufassen sind als Gleichgewichte von der allgemeinen Form:

$$\text{Lösungsmittel} + J_2 = \text{Lösungsmittel } J_2,$$

in welchen je nach der Natur des Lösungsmittels die Additionsverbindung in größerer oder kleinerer Menge nachweisbar ist und ferner, daß diese Gleichgewichte mit steigender Temperatur nach der linken, mit fallender nach der rechten Seite der Gleichung verschoben werden.

Optische Versuche.

Das leitende Prinzip bei den optischen Versuchen war, die Absorptionsspektren der Jodlösungen bei verschiedenen Temperaturen auf der photographischen Platte zu fixieren. Es ist diese Methode für die Darstellung der Absorptionsverhältnisse im sichtbaren Teile des Spektrums sehr anschaulich und vor allem frei von subjektiven Fehlern, wie solche z. B. bei Bestimmungen auf spektralphotometrischem Wege entstehen können, für die ultravioletten Gebiete jedoch fast die einzig mögliche.

Der benutzte Spektralapparat war ein solcher nach Kirchhoff und Bunsen, welcher am Objektivrohr die Einrichtung zum Anbringen der photographischen Kassette besaß. Die Linsen im Kollimator- und Objektivrohr waren Quarz-Flußspat-Achromate, wodurch eine Schrägstellung der Platten vermieden wurde. Das für den sichtbaren Teil des Spektrums gebrauchte Prisma bestand aus Flintglas, für Ultraviolett wurde ein Cornusches Doppelprisma aus rechts- und linksdrehendem Quarz verwendet. Als Lichtquelle diente ein Induktionsfunke, welcher zwischen zwei Eisenelektroden[1]) übersprang. Ich habe Eisen für am zweckmäßigsten gefunden, weil dessen Funke sehr viel ultraviolettes Licht ausstrahlt und das Spektrum durchweg bis zum kaum noch meßbaren Ultraviolett sehr linienreich ist, was natürlich bei Bestimmung von Absorptionsgrenzen großen Vorteil bietet. Erzeugt wurde der Funke durch ein großes Induktorium; zur Erhöhung der Kapazität

[1]) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, S. 49.

waren der Funkenstrecke zwei große Leydener Flaschen parallel geschaltet. Die Messung der Stärke des Sekundärstromes geschah mit einem Hitzdrahtinstrument; sie betrug für den einen Teil der Versuche 1,8, für den anderen 2,75 Ampère. Für zu vergleichende Aufnahmen wählte man natürlich genau dieselbe Stromstärke. Der Primärstrom wurde von der städtischen 110-Voltleitung entnommen. Da nun in einem solchen Leitungsnetz immer Stromschwankungen vorkommen, so mußte die Regulierung durch einen Vorschaltwiderstand vorgenommen werden. Die Elektroden waren so angebracht, daß Annäherung und Entfernung derselben stattfinden konnte, um einerseits die durch Abnutzung der Eisenstifte entstandenen Entfernungsdifferenzen auszugleichen, andrerseits aber auch noch eine genauere Regulierung des Funkens zu ermöglichen.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß die Empfindlichkeit des Funkens gegen äußere Einflüsse eine ganz bebeträchtliche war. Wenn z. B. die Luft recht feucht war, oder wenn Dämpfe von Lösungsmitteln in die Umgebung der Funkenstrecke gelangten, so versagte der Funke. Wahrscheinlich sind diese Erscheinungen auf die Änderung der Dielektrizitätskonstante der Luft zurückzuführen. Man mußte daher dafür sorgen, daß offene Absorptionsgefäße in einiger Entfernung von der Funkenstrecke aufgestellt wurden. Auch erhitzte Luft störte das regelmäßige Überspringen das Funkens, eine Tatsache, auf welche noch einmal zurückgekommen werden wird.

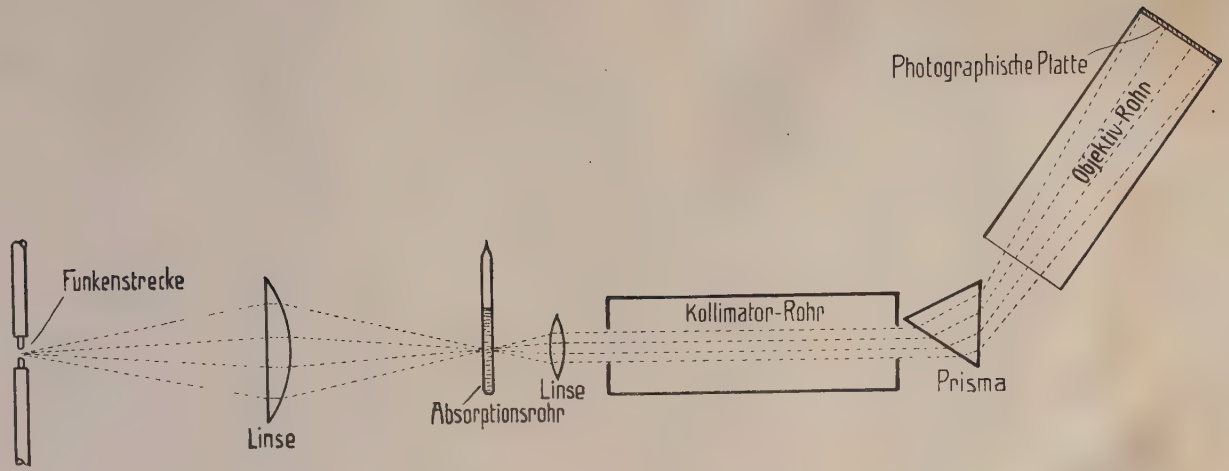
Was nun die Gefäße, in welchen die Lösungen untersucht wurden, anbetrifft, so ließen sich für die Absorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen die gewöhnlichen Absorptionsküvetten nicht verwenden, weil uns natürlich daran gelegen sein mußte, die Untersuchungstemperaturen möglichst hoch zu wählen. Da nun dieselben in allen Fällen höher als die Siedepunkte der betreffenden Lösungsmittel lagen, so bedienten wir uns deshalb kleiner Einschlußröhren von möglichst optischer Klarheit. Die lichte Weite dieser Röhren betrug 9 mm; für die Versuche im Ultraviolett kamen zwei Quarzröhren von demselben Lumen zur Verwendung. Die letzteren lieferte die

Firma W. C. Heraeus in sehr gut durchsichtiger Qualität. Die Benutzung der bedeutend billigeren Uviolglas-Röhren von Schott und Gen. in Jena war nicht möglich, weil sie noch nicht genug ultraviolettes Licht durchließen und auch den bei der Erhitzung der Lösung entstehenden Druck nicht aushielten.

Nicht ganz so einfach war es nun, die Lichtstrahlen parallel in den Spektralapparat zu bekommen, da ja die runden Wände der Absorptionsröhren stark zerstreuend wirkten. Wir schlugen deshalb folgenden Weg ein. Durch eine große Linse wurden die vom Funken ausgehenden Strahlen vereinigt und an Stelle größerer Lichtkonzentration die Absorptionsröhre aufgestellt. Dieser Punkt war nun gleichzeitig der Brennpunkt für eine kleinere Linse, sodaß die durch die Lösung hindurchgegangenen Strahlen nunmehr ungestört parallel in den Spalt gelangen mußten. In der nebenstehenden Skizze sei der Strahlengang schematisch angedeutet. (Tafel I).

Für die Versuche im Ultraviolett war die Anordnung dieselbe, nur mußten an Stelle von Glaslinsen solche aus Quarz zur Verwendung gelangen. Eine zu diesem Zwecke neu angeschaffte große Quarzlinse hatte einen Durchmesser von 8 cm und kostete 40 Mark. Die einzelnen Entfernungen der Linsen voneinander ergaben sich von selbst aus den Brennweiten; unbedingt erforderlich war es, die ersteren genau innezuhalten, weil sonst nie scharfe Spektren zustande kamen.

Die Erhitzung der Röhren geschah anfangs in einem Beckmannschen Siedemantel aus Porzellan, wie solche derselbe zur Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen verwendet hat; die Beobachtungsfenster dienten in unserem Falle zum Durchlassen des Lichtes. Der gewünschten Temperatur entsprechend wurden als Siedeflüssigkeiten Benzol, Wasser, Xylol, Anilin und Naphtalin mit den Siedepunkten 80, 100, 143, 185 und 218° C verwendet. Die ungefähr nach einer halben Stunde erreichte höchste Temperatur im Innern des Siedemantels lag immer ca. 20° tiefer als der Siedepunkt der Flüssigkeit. Da der bei dem Erhitzen der Röhren entstehende Druck mitunter recht beträchtlich wurde, bei Äther


Photographische Platte
Objektiv-Rohr
Funkenstrecke
Linse
Absorptionsrohr
Linse
Kollimator-Rohr
Prisma

Tafel I.

ca. 20 Atmosphären, so wurden dieselben zum Schutze bei Explosion in ein unten festverschraubtes Eisenrohr von 2,5 mm Wandstärke gebracht. Um den Durchgang des Lichtes zu ermöglichen, waren in dem unteren Teile des Eisenrohres genau einander gegenüber zwei Löcher von ca. 10 mm Durchmesser gebohrt worden.

Wir sind jedoch bald von dieser Art des Erhitzens abgekommen und zur direkten elektrischen Heizung des Schutzrohres übergegangen, weil sich verschiedene Unannehmlichkeiten herausstellten. Beispielsweise trat selbst bei dem vorsichtigsten Wiedererhitzen des in dem Siedemantel erstarrten Naphtalins Springen des Gefäßes ein; auch der Kühler zur Kondensation der Siedeflüssigkeiten ist mehrmals gesprungen. Ferner wurde die Luft um das Siedegefäß stark erwärmt und damit auch diejenige um die ganz in der Nähe aufgestellte Funkenstrecke. Es bedingte dieser Vorgang, wie schon erwähnt, ein unregelmäßiges Überspringen des Funkens.

Um nun die elektrische Heizung des oben beschriebenen Eisenrohres zu ermöglichen, wurde dasselbe zunächst mit einem dünnen Streifen Asbestpapier umgeben und auf diese als Isolationsschicht dienende Unterlage ein Nickeldraht von der nötigen Länge und Dicke aufgewickelt. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperatur im Inneren des Rohres, welche mit einem Platin-Platiniridium-Thermoelement gemessen wurde, mußte die Drahtwicklung unten wieder mit einer Asbestschicht überdeckt werden. Es war weiter erforderlich, genau wie bei der vorher erwähnten Heizmethode, die obere Öffnung des Eisenrohres mit einem Korkstopfen zu verschließen, weil sonst bei dieser Anordnung schornsteinartige Wirkungen aufgetreten wären, indem die kalte Luft zu den Lichtdurchgangslöchern eindringen konnte und durch den dabei entstehenden Luftzug eine gleichmäßige Temperatur zu erreichen unmöglich gemacht hätte. Um die Absorptionsröhren immer sofort in die richtige Stellung zu bekommen, wurde im Innern des Eisenrohres eine Führung angebracht.

Zunächst war es nun erforderlich, eine Eichung des

elektrischen Ofens vorzunehmen. Dieselbe geschah in der Weise, daß wir durch eines der Lichtdurchgangslöcher das Thermometer einführten, dann den Strom einschalteten und nach einer halben Stunde Temperatur und Stromstärke ablasen. Es wurde dies nun mit verschiedenen Stromstärken wiederholt und aus den gefundenen Werten eine Kurve konstruiert, welche gestattete, für eine gewünschte Temperatur sofort die einzuschaltende Stromstärke zu ersehen. Wir haben gefunden, daß diese Art des Erhitzens eine äußerst einfache war; denn es war hierbei nur nötig zur Erzielung einer bestimmten Temperatur die erforderliche Stromstärke durch den Ofen gehen zu lassen, um nach einer gewissen Zeit die gewünschte Temperatur zu ersehen.

Für die Abkühlungsversuche bedienten wir uns eines gutwirkenden Dewargefäßes, in welchem niedrigsiedender Petroläther durch flüssige Luft auf die betreffende Temperatur abgekühlt wurde. Um die Kälte der flüssigen Luft möglichst auszunützen, ließen wir letztere durch eine Kupferschlange fließen, bei welcher an der Stelle des Lichtdurchganges die Windungen genügend weit von einander entfernt waren. Verschlossen wurde das Gefäß mit einem guten Korkstopfen, welcher drei Bohrungen aufwies zum Einführen der flüssigen Luft, eines Pentanthermometers und der Absorptionsröhre. Das Austrittsrohr für die flüssige Luft endete direkt über der Flüssigkeitsoberfläche, sodaß in dem Raume zwischen dieser und dem Korkstopfen immer ein kleiner Überdruck vorhanden war, welcher das Eindringen von feuchter Luft unmöglich machte. Ein Durchmischen des Bades war nicht nötig, da ein Teil der flüssigen Luft durch die Kühlschlange hindurchging und dann auf dem Petroläther schwamm. Derselbe kühlte sich nun direkt ab, wurde dadurch spezifisch schwerer und sank nach unten und bewirkte so die Mischung von selbst.

Die Anwendung einer Kupferschlange, welche für die Ausnützung der Kälte der flüssigen Luft besonders geeignet schien, erwies sich als nicht sehr vorteilhaft, denn ich habe beobachtet, daß bei Temperaturen unter -100^{0} Siedeverzug

der flüssigen Luft in der Kupferschlange eintrat; es kam dadurch zu kleinen Dampfexplosionen, welche das ganze Gefäß in Erschütterung brachten und dadurch die Brauchbarkeit des Versuches gefährdeten. Auf keinen Fall durfte also während der Aufnahme dem Kühlbad flüssige Luft zugeführt werden.

Daß der Petroläther vollständig frei von Wasser sein mußte, versteht sich wohl von selbst; denn bei derartig tiefen Temperaturen wäre er unbedingt trübe geworden und hätte damit den ungehinderten Durchgang des Lichtes unmöglich gemacht.

Aus demselben Grunde war es auch bei diesen Versuchen erforderlich, daß die verwendeten Lösungsmittel absolut trocken waren. In den meisten Fällen wurde dies durch ein energisches Trockenmittel, wie metallisches Natrium oder Phosphorpentoxyd und darauffolgende Destillation erreicht. Bei einigen Flüssigkeiten aber versagte diese Methode, jedoch führte der folgende Weg immer zum gewünschten Ziele. Die abgewogene Jodmenge wurde in ein genügend kleines, sehr dünnwandiges Glaskügelchen eingeschmolzen und mit einer massiven Glaskugel in die Absorptionsröhre gebracht. Letztere wurde nunmehr an das Abflußrohr eines Fraktionierkölbchens angeschmolzen und nach Einfüllen des betreffenden Lösungsmittels und Phosphorpentoxyd auch noch der Hals des betreffenden Kolbens zugeschmolzen. Nun blieb das Ganze unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen, worauf dann die Flüssigkeit in das Absorptionsrohr destilliert wurde; letzteres mußte dabei sehr stark gekühlt werden, um hohen Druck zu vermeiden. War genügend Lösungsmittel übergegangen, so wurde das Rohr einfach abgeschmolzen und durch kräftiges Schütteln die dünne Schutzhülle des Jods mittels der massiven Glaskugel zertrümmert. Auf derartige Weise, bei welcher Trocknung, Destillation und Lösung ohne Luftzutritt, also bei absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgt, erhaltene Lösungen zeigten selbst bei den tiefsten angewendeten Temperaturen keine Trübung mehr. Nur hat diese Methode leider den einen Nachteil, daß man dabei keine Lösung von ganz

genau bekanntem Jodgehalt bekommt. Für unsere Versuche war dies jedoch ohne wesentliche Bedeutung, wie wir später noch sehen werden. Es wurden wohl vorher die Röhren immer ausgemessen und die Höhe bestimmt, bis zu welcher, der abgewogenen Jodmenge entsprechend, das Lösungsmittel zu destillieren war; da nun aber doch bei den tiefen Temperaturen ganz beträchtliche Kontraktionen der Lösungsmittel auftraten, ließ sich das Volumen nie genau feststellen.

Im Anschluß hieran soll noch erwähnt werden, daß Absorptionsmessungen im Ultraviolett bei tiefen Temperaturen nicht ausgeführt werden konnten, weil die Apparatur dazu ganz bedeutende, wenn nicht unüberwindbare Schwierigkeiten gemacht hätte. Auf jeden Fall wäre ein Dewargefäß aus gut durchsichtigem Quarz nötig, solche können aber bis jetzt noch nicht angefertigt werden.

Was die Reinigung der Lösungsmittel betraf, so gesehah diese nach den im Institut für gut befundenen Methoden, soweit nicht gleich die im Handel befindlichen reinen Präparate zur Verwendung gelangten, wie z. B. Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Hexan, p-Xylol, Thiophen und Pyridin „Kahlbaum". Sämtliche Präparate waren von der Firma Kahlbaum bezogen. Daß auch das Jod möglichst gereinigt wurde, versteht sich von selbst.

Wie vorsichtig man trotz peinlichster Reinigung der Lösungsmittel bei der Beurteilung der färbenden Eigenschaften sein mußte, soll nur durch den folgenden Fall dargetan werden. Wir haben nämlich bei dem Chloroform beobachtet, daß die Farbe der Jodlösung dieses Mittels wahrscheinlich ganz unabhängig vom Reinheitsgrad der beiden Agentien mitunter sofort, oft auch erst nach wochen- und monatelangem Stehen von violett in braun umschlug. Trotz der verschiedensten Versuche ist es uns nicht gelungen, den Grund für dieses merkwürdige Verhalten festzustellen. Wir haben Lösungsmittel und Jod der sorgfältigsten Reinigung unterzogen, auch Chloroform von Anschütz verwendet, konnten aber von Zeit zu Zeit immer wieder dies anormale Verhalten konstatieren.

Phosgenbildung, wozu ja Chloroform sehr leicht neigt, sowie Licht- und Temperatureinflüsse sind nach in dieser Richtung angestellten Versuchen sicher nicht der Veranlassungsgrund. Solche Lösungen kamen natürlich nicht zur Verwendung.

Die Höhe und Breite der Spektren war so, daß auf eine Platte 6×9 cm vierzehn Aufnahmen gemacht werden konnten. Da das Eisenspektrum, wie schon erwähnt, durchweg sehr linienreich ist, so wurde auf jede Platte vorher ein Orientierungsspektrum aufgenommen, und zwar für den sichtbaren Teil dasjenige des Heliums in einer Geißlerschen Röhre,[1]) für den ultravioletten Teil des Spektrums einer Quarzquecksilberlampe mit Amalgamfüllung.[2]) Eder und Valenta[3]) haben als Vergleichsspektrum das Funkenspektrum einer aus gleichen Teilen Blei, Cadmium und Zink zusammengesetzten Legierung verwendet.

Jede Lösung erforderte die Aufnahme dreier Spektren, nämlich zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei erfolgter Erhitzung beziehentlich Abkühlung und endlich nachdem die anfängliche Temperatur wieder erreicht worden war, um zu zeigen, daß keine dauernden Veränderungen eingetreten waren. Vor, hinter und zwischen den einzelnen Lösungen wurde immer ein Spektrum bei vorgeschalteter leerer Röhre erzeugt und damit bewiesen, daß in der Lichtstärke des Funkens keine Störungen eingetreten waren. Im allgemeinen besaß eine Platte das Aussehen, wie die Abbildung auf der nächsten Seite zeigt.

Bei den Versuchen im Ultraviolett mußten auch die reinen Lösungsmittel untersucht werden, da dieselben ja in den meisten Fällen schon allein absorbierten und sich diese Absorption auch mit der Temperatur änderte. Die Ausführung der Messungen war ganz analog denjenigen der Lösungen.

An Platten kamen zur Verwendung für die Aufnahmen im Ultraviolett Dr. Schleussners Gelatine-Emulsionsplatten „Moment“ mit einer Belichtungsdauer von 10 Sekunden; für den sichtbaren Teil benutzte ich anfangs Agfa-Chromo-Isolarplatten, später dann die vorzüglichen Spektralplatten von

[1]) Tschermack, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **88**, 95 (1901).
[2]) Arons, Ann. d. Physik **23**, 176 (1907).
[3]) Beitr. z. Photochem. u. Spektralanalyse, S. 12 u. 47.

Sichtbarer Teil Ultraviolett

Eisenfunke.

Benzol + Jod, Zimmertemp.

Benzol + Jod, ca. + 190°.

Benzol + Jod, Zimmertemp.

Eisenfunke.

Äther + Jod, Zimmertemp.

Äther + Jod, ca. + 160°.

Äther + Jod, Zimmertemp

Eisenfunke.

Chloroform + Jod, Zimmertemp.

Chloroform + Jod, ca. + 160°.

Chloroform + Jod, Zimmertemp.

Eisenfunke.

Heliumspektrum.

Wratten und Wainwright St. Croydon. Die Belichtungsdauer betrug bei ersteren 5, bei letzteren 3 Minuten.

Die Entwicklung der Platten geschah mit Rodinal und dauerte immer 4 Minuten. Bei den Spektralplatten waren 120—140 Sekunden vorgeschrieben.

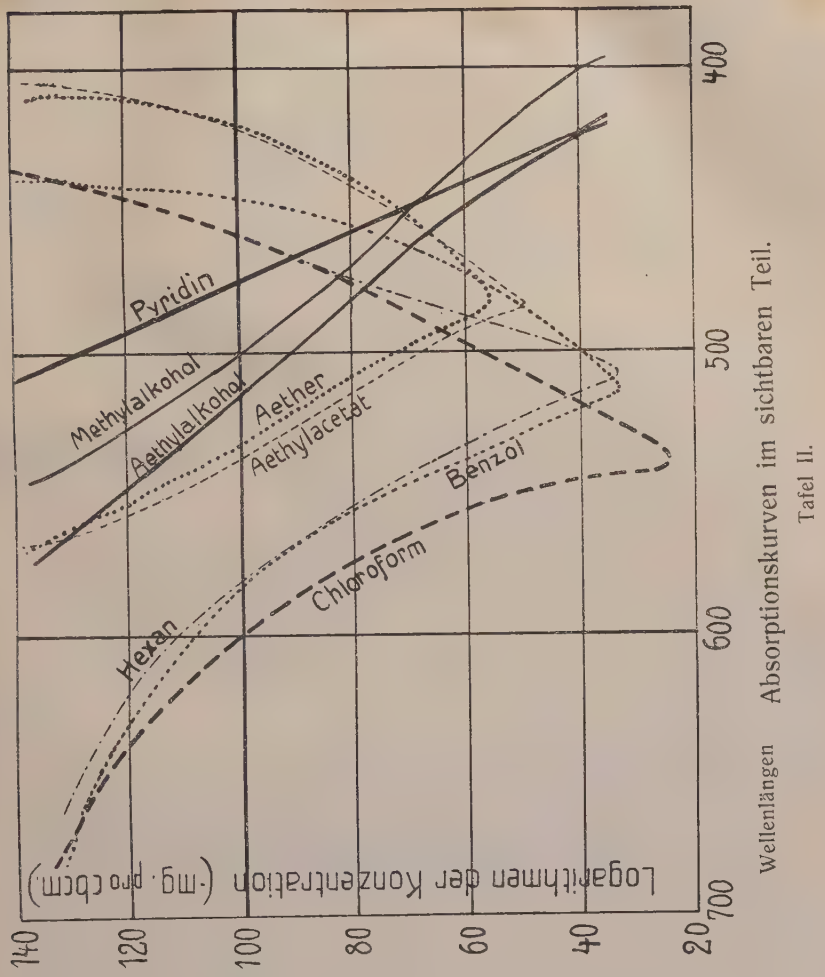
Die Konzentration der untersuchten Lösungen betrug in allen Fällen ca. 1 mg Jod pro ccm. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß kleine Schwankungen in der Konzentration keinen wesentlichen Einfluß ausübten. Es gab z. B. eine Lösung von Jod in Benzol von doppelter Konzentration nur ganz geringe Unterschiede gegenüber der einfachen. Es konnten also auch die Volumenänderungen, welche bei den immerhin beträchtlichen Temperaturunterschieden unbedingt auftraten, als vernachlässigbar betrachtet werden.

Optische Vorversuche.

Um zunächst einmal einen richtigen Überblick über die Absorptionen der Jodlösungen im allgemeinen zu bekommen, haben wir eine größere Anzahl gleichkonzentrierter Lösungen von Jod in möglichst verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur optisch untersucht. Die Einteilung der Jodlösungen erfolgt ja im allgemeinen auf Grund subjektiver Betrachtung in violette und braune, es ist dies jedoch nicht richtig. Ebensowenig Berechtigung hat die Auffassung von Gautier und Charpy,[1]) welche die Jodlösungen vier verschiedenen Gruppen zuordnen wollen. Dagegen sind wir nach unseren Untersuchungen zu der Darstellung von Coblentz[2]) gelangt, welcher den Schwefelkohlenstoff und den Äthylalkohol als zwei Lösungsmitteltypen bezeichnet, welchen alle anderen Jodlösungen untergeordnet werden können. Es sollen der Kürze halber in der folgenden Abhandlung diese beiden Typen auch als violette und braune Lösungen bezeichnet werden; es sei aber besonders bemerkt, daß diese Bezeichnung nicht immer der subjektiv beobachteten Färbung der Jodlösungen entspricht. Zum Beispiel zeigen Äther- und Eisessig-Jodlösungen, welche man doch keineswegs als violett bezeichnen kann, im sichtbaren Teile des Spektrums fast die gleichen Absorptionen wie Chloroform- und Schwefelkohlenstoff-Jodlösungen. Bestimmt man die Absorptionen bei verschiedenen Konzentrationen, so wird der Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen noch viel auffallender. Es sind diese Messungen nach der photographischen Methode von Hartley und Baly ausgeführt worden und zwar in folgender Weise: Es werden eine Reihe Lösungen von verschiedenen Konzentrationen hergestellt und dann in einer Küvette vor den Spalt des Apparates gebracht und das Spektrum photographiert. Man trägt nun die so ermittelten Absorptionsgrenzen als Abszissen auf, als Ordinaten jedoch nicht die Konzentration, sondern die Logarithmen

[1]) Compt. rend. **110**, 189 (1890).
[2]) Physik. Rev. **16**, 35 (1903); **17**, 51 (1903).

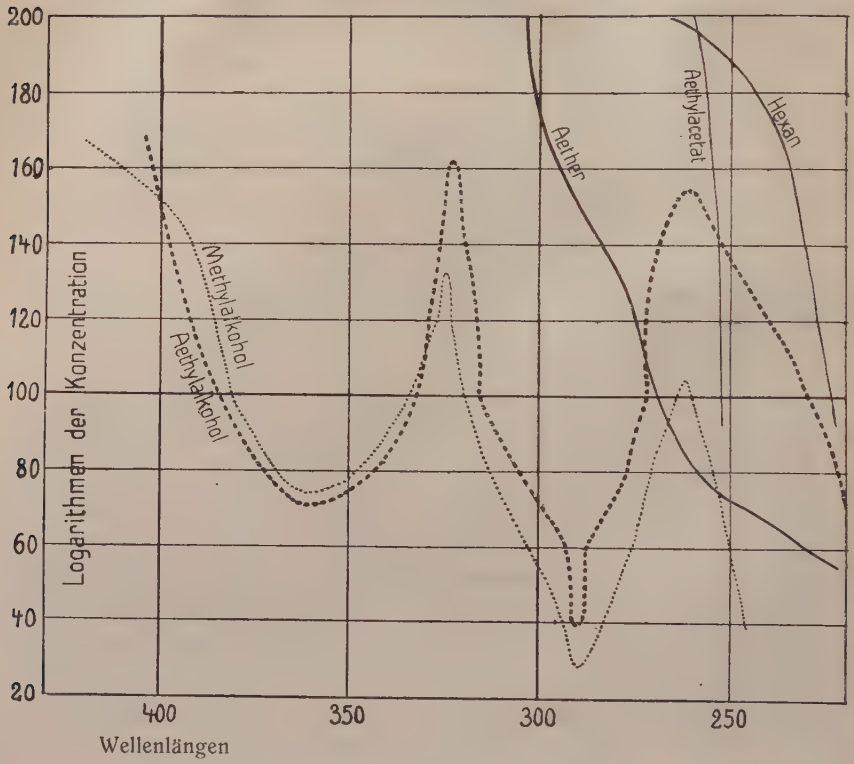
derselben, wodurch man besser ausgeprägte Kurvenbilder erhält. Aus den beigefügten Tafeln Nr. II und III erkennt man



Absorptionskurven im sichtbaren Teil.
Tafel II.

ohne weiteres den Unterschied der violetten Lösungen gegenüber den braunen; denn während die ersteren durchweg ein breites und beständiges Absorptionsgebiet im kurzwelligen

Teil des sichtbaren Spektrums besitzen, ist bei den letzteren unter gleichen Konzentrationsbedingungen schon vollständig Absorption eingetreten. Das Maximum der Absorption im sichtbaren Teil befindet sich bei den violetten Lösungen im



Absorptionskurven im Ultraviolett.

Tafel III.

Grün — je nach der Natur des Lösungsmittels an einer etwas anderen Stelle —, während es bei den braunen schon sehr weit im Ultraviolett liegt. Bei den Alkoholen tritt neben dem ebengenannten Absorptionsstreifen noch ein zweiter im Ultraviolett auf. Die Messungen überhaupt im Ultraviolett waren nur bei einer sehr geringen Zahl von Lösungen möglich,

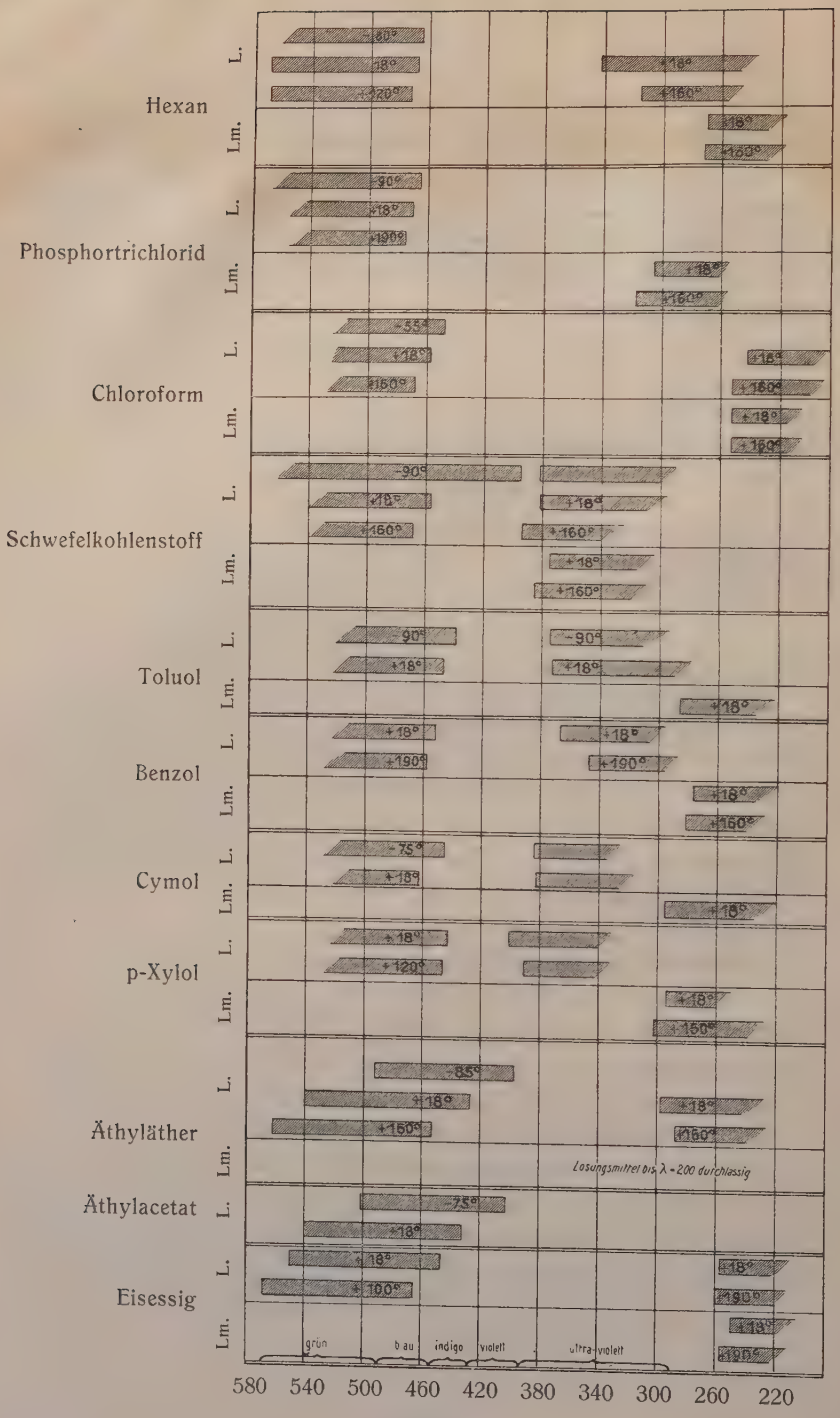
weil in den meisten Fällen schon die reinen Lösungsmittel sehr erheblich absorbierten; es überdeckte dann der eine Streifen den anderen und man konnte die Absorption, welche dem Jod zukam, nicht erkennen. Auf Grund der spektralen Verschiedenheit der beiden Lösungstypen sind nun eben die Veränderungen der Absorption mit der Temperatur einzeln untersucht worden.

Die Temperaturveränderlichkeit der Absorptionsspektren.

1. Spektren der „violetten" Lösungen.

Die Ergebnisse der in dem Kapitel „Ausführung der optischen Versuche" näher beschriebenen Messungen sind auf der beigefügten Tafel Nr. IV graphisch aufgezeichnet worden und zwar so, daß die schraffierten Felder die Gebiete bedeuten, in welchen eine Schwärzung der photographischen Platte nicht mehr zu beobachten war, in den unschraffierten ist das Licht von den Lösungen nicht oder höchstens zu einem sehr geringen Teile absorbiert worden. Die unten aufgetragenen Zahlen bedeuten die Wellenlängen, diejenigen in den schraffierten Feldern die Temperaturen, bei welchen die Aufnahmen stattgefunden haben.

Betrachtet man zunächst einmal jede Lösung allein auf die allen gemeinsame Absorption im Gebiete der kürzeren Wellenlängen, so zeigt sich, daß in allen Fällen mit Änderung der Temperatur eine Verschiebung des Absorptionsstreifens eintritt; es wandert derselbe bei Abkühlung nach dem violetten Ende des Spektrums, bei Temperaturerhöhung jedoch umgekehrt. Die Differenzen sind bei den Lösungen am größten, deren Absorptionsgebiet schon bei Zimmertemperatur nach dem violetten Teil gerückt ist. Für die Farbe der Lösungen würde dies ein Brauner- bezw. Violetterwerden derselben bedeuten, was ja bei subjektiver Betrachtung auch zu beobachten


Hexan
Phosphortrichlorid
Chloroform
Schwefelkohlenstoff
Toluol
Benzol
Cymol
p-Xylol
Äthyläther
Äthylacetat
Eisessig
L.
Lm.
-80°
+18°
+120°
+160°
-30°
-33°
-90°
-75°
-85°
+100°
+190°
Lösungsmittel bis λ = 200 durchlässig
grün
blau
indigo
violett
ultra-violett
580 540 500 460 420 380 340 300 260 220

Tafel IV.

ist. Diese subjektive Betrachtung war auf sehr bequeme Art so möglich, indem man direkt vor den Spalt einen Bogen weißes Papier hielt. Da nun die Verschiebung des Absorptionsstreifens auch im Gelb — soweit die Empfindlichkeit der Platte die Beobachtung in diesem Spektralbezirk gestattete — in gleicher Richtung eintritt, so wird dadurch die Farbänderung von braun nach violett, respektive umgekehrt erst recht bedingt.

Vergleicht man nun anderweit die Lösungen untereinander, so ergibt sich z. B., daß die Eisessiglösung bei der Temperatur von $+190^{0}$ ein Absorptionsspektrum besitzt, welches fast identisch ist mit demjenigen von Jod und Chloroform bei Zimmertemperatur, andrerseits zeigt eine auf -90^{0} abgekühlte Phosphortrichlorid-Jodlösung (bei Zimmertemperatur violett) die gleichen Absorptionsverhältnisse wie eine Lösung von Jod in Benzol bei Zimmertemperatur. Es würden sich derartige Beispiele noch eine ganze Reihe aufführen lassen. In den Fällen nun, wo die Übereinstimmung nicht vollständig ist, läßt sich wenigstens eine beträchtliche Annäherung der Absorptionsstreifen erkennen, und man kann annehmen, daß bei größeren Temperaturintervallen Identität eintreten würde. Die Ausführung der Messungen bei noch extremeren Temperaturen ist deshalb nicht möglich, weil einerseits der Gefrierpunkt des Lösungsmittels nicht tief genug liegt, andrerseits bei zu hohen Temperaturen leicht Zersetzung und zu hoher Druck eintritt.

Im allgemeinen ersieht man aus den Versuchen, daß die violetten Lösungen — wenigstens im sichtbaren Teile des Spektrums — bei tiefen Temperaturen den brauneren von Zimmertemperatur optisch ähnlich, in einigen Fällen vielleicht sogar ganz gleich werden. Bei Temperaturerhöhung dagegen tritt bei den brauner gefärbten Lösungen das Umgekehrte ein; die Spektren derselben nähern sich denjenigen der violetten Lösungen von Zimmertemperatur, wie dies auch von E. Wiedemann beobachtet worden ist.

Für die beobachteten Absorptionen im ultravioletten Teile des Spektrums lassen sich nun allerdings solche allgemeine

Gesetzmäßigkeiten nicht feststellen. Es ist wohl in allen Fällen, mit Ausnahme von Chloroform, welches für ultraviolettes Licht äußerst empfindlich zu sein scheint und deshalb diesen Versuchen kein Wert beizumessen ist, zu beobachten, daß durch Jod die Durchlässigkeitsgrenze des reinen Lösungsmittels nach dem langwelligen Ende verschoben wird, jedoch ist die Grenze der Änderung in jedem einzelnen Falle verschieden und läßt sich mit den Absorptionsverhältnissen im sichtbaren Teile in keine Beziehung bringen. Erwärmung der Lösungen hat fast immer den Einfluß, daß die Absorptionsgrenze nach dem kurzwelligen Ende, also im entgegengesetzten Sinne verschoben wird. In den Fällen nun, wo gerade das Umgekehrte eintritt, kann man diese Erscheinung kaum anders als durch die starke Temperaturempfindlichkeit des reinen Lösungsmittels erklären; man muß da eben annehmen, daß die im allgemeinen beobachtete Änderung überkompensiert wird. Wie schon früher erwähnt, konnten Messungen im Ultraviolett bei tiefen Temperaturen nicht ausgeführt werden, es war dies aber auch nicht nötig; denn bei dem Schwefelkohlenstoff ist diese ultraviolette Absorptionsgrenze bei den Abkühlungsversuchen schon im sichtbaren Teile zur Beobachtung gelangt infolge der sehr starken Absorption des Lösungsmittels. Die Verschiebung wurde hierbei nach dem weniger brechbaren Teile des Spektrums festgestellt, also ganz in der zu erwartenden Weise. Wie schon gesagt, kommt bei diesen Versuchen das spezifische Verhalten eines jeden Lösungsmittels hauptsächlich zum Ausdruck. Man kann dies z. B. daraus ersehen, daß Jod die Durchlässigkeit von Hexan, Benzol, p-Xylol und Äther außerordentlich stark beeinflußt, während dies bei Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig nur in geringem Maße stattfindet. Es ist so ein klares Bild nicht zu erhalten, weil sich die Absorptionsstreifen des Lösungsmittels in vielen Fällen über diejenigen des Jods legen.

In den nachstehenden Tabellen Nr. 1 und 2 sind die eben behandelten Absorptionen zahlenmäßig in Wellenlängen dargestellt. Es enthalten in den Tabellen die Spalten I die Ver-

Tabelle 1:

Versuche bei hohen Temperaturen.

Untersuchter Stoff		Lage und Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen			Untersuchtes Temperaturintervall
		I	II	III	
Hexan	Lm.	—	—	270—272	bis (+160°)
	L.	—	464—472	342—315	bis (+120°) bezw. bis (+180°)
Phosphortrichlorid	Lm.	—	—	305—318	bis (+160°)
	L.	571—569	470—475	nicht untersucht	bis (+190°)
Chloroform	Lm.	—	—	253–253[1])	bis (+160°)
	L.	—	453—463	242—253	bis (+160°)
Schwefelkohlenstoff	Lm.	—	—	376—385	bis (+160°)
	L.	—	451—463	384—397	bis (+160°)
Benzol	Lm.	—	—	277—282	bis (+160°)
	L.	—	452—458	367—347	bis (+190°)
Toluol	Lm.	—	—	—	—
	L.	—	—	—	—
p-Xylol	Lm.	—	—	249—300	—
	L.	—	442—446	400—390	bis (+120°)
Cymol	Lm.	—	—	—	—
	L.	—	—	—	—
Äthyläther	Lm.	—	—	Ohne merkliche Absorption	
	L.	562—540	420—447	297—288	bis (+160°)
Essigsäure	Lm.	—	—	249—257	bis (+190°)
	L.	569—540	447—465	257—266	bis (+190°)
Äthylacetat	Lm.	—	—	—	—[2])
	L.	—	—	—	—

[1]) Chloroform wird durch ultraviolettes Licht besonders in der Wärme schnell verändert.

[2]) Äthylacetat reagiert bei hohen Temperaturen mit Jod.

schiebungen im Grün resp. Gelb, II im Blau und III im Violett resp. Ultraviolett. Die Absorptionsgrenzen für die reinen Lösungsmittel bezw. die Änderungen mit der Temperatur sind auch in Spalte III in einer besonderen Horizontalreihe angeführt. Da nun nicht alle Lösungen auf dieselbe Temperatur erwärmt

Tabelle 2:

Versuche bei tiefen Temperaturen.

Untersuchter Stoff		Lage und Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen			Untersuchter Temperatur-intervall
		I	II	III	
Hexan	Lm.	—	—	270	—
	L.	—	472—464	342—315	bis (—80°)
Phosphor-trichlorid	Lm.	—	—	305	—
	L.	550—535	471—465	—	bis (—90°)
Chloroform	Lm.	—	—	253	—
	L.	—	464—454	—	bis (—55°)
Schwefel-kohlenstoff	Lm.	—	—	376	—
	L.	—	462—401	—	bis (—90°)
Benzol	Lm.	—	—	287	—
	L.	—	—	—	—
Toluol	Lm.	—	—	286	—
	L.	543—569	445—438	374 - 373	bis (—90°)
p-Xylol	Lm.	—	—	294	—
	L.	—	—	—	—
Cymol	Lm.	—	—	295	—
	L.	543—569	463—445	384—382	bis (—75°)
Äthyläther	Lm.	—	—	sehr durchlässig	
	L.	492—540	432—402	—	bis (—85°)
Essigsäure	Lm.	—	—	249	—
	L.	—	—	—	—
Äthylacetat	Lm.	—	—	sehr durchlässig	
	L.	502 540	433—402	—	bis (—75°)

oder abgekühlt werden konnten, so sind in Tabelle 3 die Verschiebungen der Absorptionsgrenze im Blau, welche ja, wie schon erwähnt wurde, alle Lösungen gemeinsam haben, für 50° Temperaturänderung angegeben.

Tabelle 3:

Zahlenmäßige Darstellung der Verschiebung einer Absorptionsgrenze durch Temperaturänderung bei „violetten" Lösungen.

Lösung	Verschiebung der Absorptionsgrenzen in Wellenlängen pro 50° Temperaturänderung			Untersuchter Temperat.-Intervall	Untersuchungstemperaturen
	bei Temp.-erhöhg.	bei Temp.-erniedr.	Bruttoänderung		
Hexan	2.8	3.1	2.9	240°	+160°, +18°, −80°
Phosphotrichlorid	1.4	2.7	2.0	280°	+190°, +18°, −90°
Chloroform	3.5	6.8	4.7	215°	+160°, +18°, −55°
Schwefelkohlenstoff	4.2	28.7	14.8	250°	+160°, +18°, −90°
Benzol	1.7	—	1.7	172°	+190°, +18°, —
Toluol	—	3.25	3.3	108°	— , +18°, −90°
p-Xylol	2.0	—	2.0	102°	+120°, +18°, —
Äther	9.5	14.6	11.7	245°	+160°, +18°, −85°
Cymol	—	9.7	9.7	93°	— , +18°, −75°
Eisessig	5.3	—	5.3	172°	+190°, +18°, —
Äthylacetat	—	16.7	16.7	93°	— , +18°, −75°
Erhitzte $POCl_3$-Lösung	5.7	—	5.7	142°	+160°, +18°, —

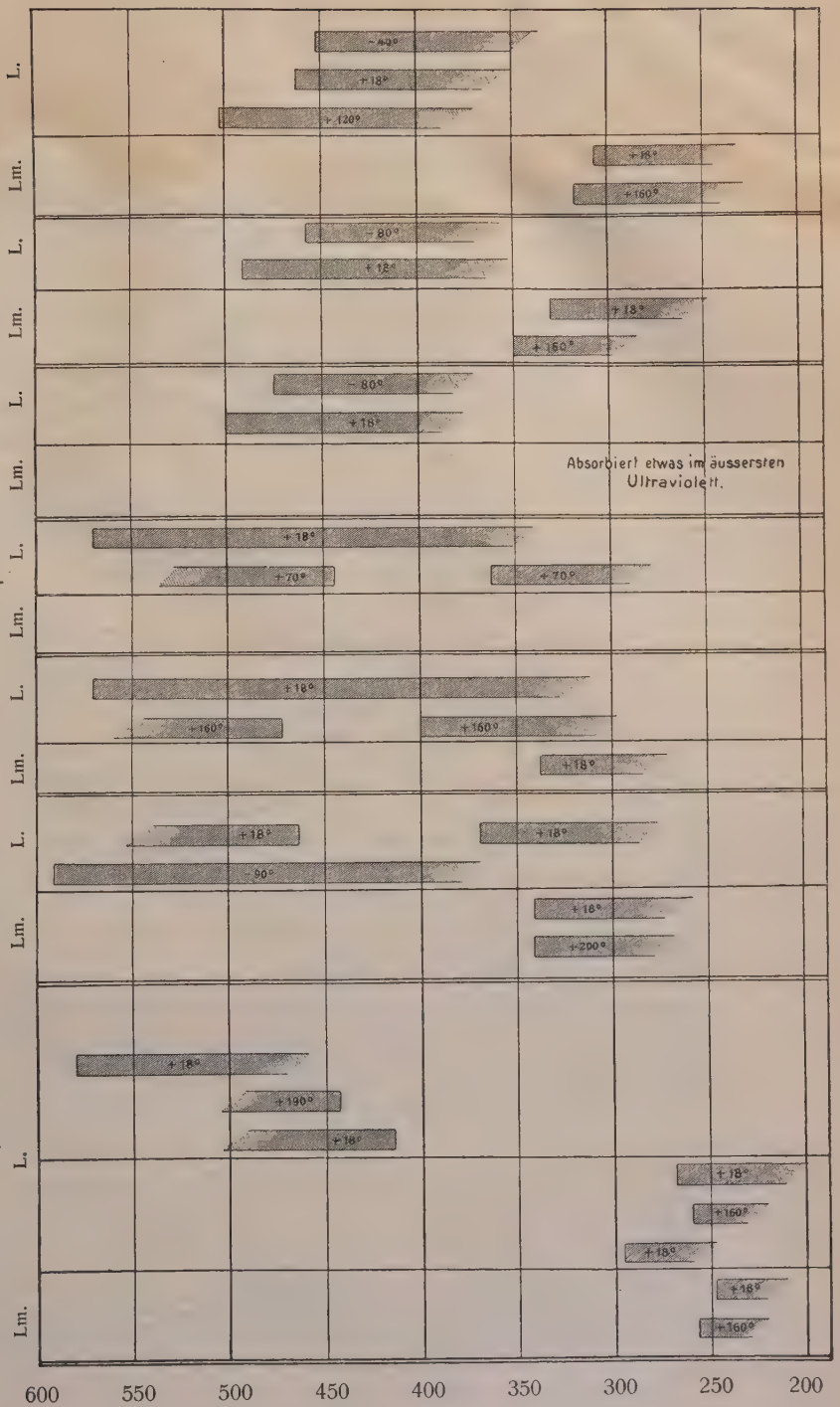
Man sieht hieraus, daß in allen Fällen die Veränderungen so stark sind, als daß sie auf rein physikalische Erscheinungen (Volumenänderung, Änderung des Brechungsvermögens) zurückgeführt werden könnten. Wir haben wässrige Lösungen von Kaliumpermanganat (+160°), Kaliumbichromat und Kaliumchromat (+200°) und alkoholische Fuchsinlösung (bis +100°) unter den gleichen Bedingungen untersucht und so gut wie keine Änderung der Absorptionsspektren gefunden. Dagegen konnten wir bei analogen Versuchen mit Kobaltchlorid und

-jodid in verschiedenen Lösungsmitteln sehr beträchtliche Verschiebungen der Absorption bei Erhitzung und Abkühlung feststellen. Da erwiesen ist, daß diese ebengenannten Salze in Lösung hydratisiert sind, so lassen sich diese spektralen Veränderungen leicht einsehen.

Kehren wir wieder zu den Jodlösungen zurück, so zeigt sich ferner noch, daß die Verschiebung bei Temperaturerniedrigung größer ist als bei Temperaturerhöhung, und daß die stärkste Veränderlichkeit bei beiden Vorgängen die Lösungen zeigen, welche schon bei Zimmertemperatur eine weit nach dem violetten Ende verschobene Absorptionsgrenze besitzen. Im allgemeinen kommt man wieder zu der Auffassung, daß ein ganz bestimmter chemischer Vorgaug diese Farbänderungen bedingen muß.

2. Spektren der braunen Lösungen.

Bei der Untersuchung dieser Lösungen und der Darstellung der Ergebnisse ist ganz analog wie bei den violetten verfahren worden. Wir mußten jedoch bald bemerken, daß hierbei die Empfindlichkeit gegen höhere Temperatur ziemlich beträchtlich war. Eine ganze Reihe angestellter Versuche ergab, daß immer dauernde Veränderungen auftraten, wodurch wir veranlaßt worden sind, diese Eigenschaft als eine diesen Lösungen zugehörende Eigentümlichkeit zu betrachten; deshalb wurden nur, mit Ausnahme von Pyridin, welches noch brauchbare Resultate zu ergeben schien, Abkühlungsversuche vorgenommen. Da nun, wie schon bei den zur Orientierung dienenden Absorptionskurven (S. 23) erwähnt wurde, unter den gleichen Konzentrationsbedingungen (1 mg Jod pro ccm) im kurzwelligen Spektralgebiet vollständige Absorption eintritt, kam nur die nach dem weniger brechbaren Ende liegende Absorptionsgrenze zur Beobachtung. Dieselbe wird durch Abkühlung nach dem kurzwelligen Ende, bei Temperaturerhöhung in umgekehrter Richtung verschoben. Das erstere bedingt auch den subjektiv beobachteten grünlichen Farbton, welchen die Lösungen beim Abkühlen annehmen. Auf Tafel V und in den Tabellen 4, 5 und 6 sind die Verhältnisse klar zu ersehen.


Pyridin
L.
Lm.
Aceton
L.
Lm.
Äthylalkohol
L.
Lm.
Absorbiert etwas im äussersten Ultraviolett.
Schwefligsäure-anhydrid
L.
Lm.
Thiophen
L.
Lm.
Paraffinol des Handels
L.
Lm.
Phosphoroxy-chlorid
L.
Lm.
600
550
500
450
400
350
300
250
200

Tafel V.

Tabelle 4.
Versuche bei tiefen Temperaturen.

Untersuchter Stoff		Lage und Verschiebung der Absorptionsgrenzen in Wellenlängen			Untersuchtes Temperatur-intervall
		I.	II.	III.	
Aceton	Lm.	—	—	331	—
	L.	—	491—458	—	bis (—80°)
Äthylalkohol	Lm.	—	—	durchlässig	—
	L.	—	500—475	—	bis (—80°)
Pyridin	Lm.	—	—	307	—
	L.	—	463—452	—	bis (—40°)
Schwefligsäure-anhydrid	Lm.	—	—	—	— [1]
	L.	—	—	—	—

Tabelle 5.
Versuche bei hohen Temperaturen.

Untersuchter Stoff		Lage und Verschiebung der Absorptionsgrenzen in Wellenlängen			Untersuchtes Temperatur-intervall
		I.	II.	III.	
Aceton	Lm.	Reagiert schon bei mäßigem Erhitzen mit Jod			
	L.				
Äthylalkohol	Lm.	Reagiert schon bei mäßigem Erhitzen mit Jod			
	L.				
Pyridin	Lm.	—	—	307—316	bis (+160°)
	L.	—	463—502	—	bis (+120°) [2]
Schwefligsäure-anhydrid	Lm.	vgl. Tafel V			—
	L.				bis (+70°)
Phosphoroxy-chlorid	Lm.	—	—	248 257	bis (+160°)
	L.	vgl. Tafel V			bis (+190°)
Thiophen	Lm.	—	—	337—334	—
	L.	vgl. Tafel V			bis (+160°)

[1]) Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert das Jod vollständig aus.
[2]) Bei Anwendung höherer Temperaturen tritt dauernde Zersetzung ein.

Tabelle 6.

Zahlenmäßige Darstellung der Verschiebung einer Absorptionsgrenze durch Temperaturänderung bei „braunen“ Lösungen.

Lösung	Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen pro 50° Temperaturänderung			Untersuchter Temperaturintervall	Untersuchungstemperaturen
	bei Temp.-erhöhg.	bei Temp.-erniedr.	Bruttoänderung		
Aceton	—	16,8	16,8	98°	— , +18°, −80°
Äthylalkohol	—	12,8	12,8	98°	— , +18°, −80°
Pyridin	19,1	9,5	15,6	160°	+120°, +18°, −40°
Thiophen	Über das Resultat der Versuche mit diesen Lösungsmitteln wird später noch näher berichtet werden, ferner Tafel V				
Schwefligsäureanhydrid					
Frisch bereitete Lösung von Jod in $POCl_3$					

Es hätte ja nun wohl nahe gelegen, die Messungen bei so niedrigen Konzentrationen auszuführen, welche das Auftreten beider Absorptionsgrenzen ermöglichte. — Wir haben dies jedoch aus verschiedenen Gründen unterlassen.

Es wäre jedenfalls die Verdünnung auf das in Frage stehende Gleichgewicht (nach Krüss und Thiele) nicht ohne Einfluß geblieben; dann würde aber auch die experimentelle Genauigkeit leiden, z. B. bei derartig stark verdünnten Lösungen durch geringe Verunreinigung des Lösungsmittels. Die Untersuchung bei dünneren Absorptionsschichten war auch ausgeschlossen, weil ja keine planparallelen Gefäße zur Verwendung gelangen konnten (nur Einschlußröhren, da beim Erhitzen Druck entsteht.)

Die Tatsache, daß bei den braunen Lösungen Temperaturerhöhungen zu so beträchtlichen Änderungen Anlaß geben, kann kaum anders als durch chemische Vorgänge erklärt werden. Besonders auffallend sind hierbei die dauernden Veränderungen, welche durch Einwirkung höherer Temperaturen

auftreten. Es sind nun eine ganze Reihe chemischer Reaktionen bei organischen Verbindungen bekannt, bei welchen Zwischenprodukte, meistens einfache Aneinanderlagerungen der zur Reaktion kommenden Körper auftreten, und es ist nicht zu weit gegriffen, wenn auch hier, wo andere Erscheinungen noch mehr dafür sprechen, die große Empfindlichkeit der Lösungsmittel Jod gegenüber mit der Bildung von leichten Anlagerungsverbindungen erklärt wird.

Nimmt man nun an, daß in den Jodlösungen Gleichgewichte zwischen freiem und an das Lösungsmittel gebundenem Jod vorhanden sind, so ist jedenfalls sicher, daß erstens diese Gleichgewichte von der Temperatur abhängig sein werden, zweitens, daß die Additionsverbindung ein anderes Absorptionsspektrum besitzen wird, als das freie Jod und drittens, daß die Lösungen, deren Spektren am wenigsten demjenigen des Joddampfes ähneln, am meisten von der Additionsverbindung enthalten werden. Das Letztere sind aber nun bestimmt die braunen Lösungen mit dem Absorptionsmaximum im Ultraviolett. Wenn nun dieses Spektrum dem der Additionsverbindung im allgemeinen entspräche, so erklärte die Ab- bezw. Zunahme desselben oder eines ähnlichen und demjenigen des freien Jods die auftretenden Änderungen, natürlich nur unter der Bedingung, daß rein chemische Vorgänge die spektralen Veränderungen bedingen. Überblickt man noch einmal die durch Temperatureinfluß hervorgerufenen Veränderungen, so findet man, daß im großen und ganzen die beobachteten Erscheinungen mit der gemachten Annahme im Einklang stehen, nach welcher mit Erhöhung der Temperatur die Additionsverbindung zerfällt.

Daraus nun, daß auch die violettesten, also an freiem Jod reichsten, sowie auch die braunen Lösungen, bei denen die Additionsverbindung vorherrscht, mit der Temperatur noch Veränderungen im Absorptionsspektrum zeigen, geht hervor, daß sämtliche untersuchten Jodlösungen als durch Temperatur beeinflußte Geichgewichte aufzufassen sind.

Bestimmung der Lösungswärme und Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur bei Jod in verschiedenen Flüssigkeiten.

Wenn die Tatsache besteht, daß Jod in seinen Lösungen mit dem Lösungsmittel mehr oder weniger eine Additionsverbindung eingeht, und zwar derart, daß diese Anlagerung bei den braunen Lösungen stärker ist als bei den violetten, so muß auf Grund des vorher erwähnten Temperatureinflusses auf die Jodlösungen, nach welchem mit Erhöhung der Temperatur die Additionsverbindung zerfällt, bei Bildung derselben Wärme frei werden. Es ist nun wohl leicht einzusehen, daß diese Wärmeentwicklung um so größer sein wird, je mehr sich Anlagerungsprodukt bildet. Die Bildungswärme muß auch in der Lösungswärme zum Ausdruck kommen und zwar so, daß der eigentliche negative Wert derselben bei Jod violett lösenden Flüssigkeiten nicht wesentliche Änderungen erfährt, daß derselbe jedoch immer kleiner und eventuell positiv werden wird, je brauner die Farbe der Jodlösung ist, letztere also viel Additionsverbindung enthält. Über die Ausführung der Versuche in dieser Richtung sei das Folgende bemerkt.

Das erforderliche Kalorimeter war ein gut wirkendes Dewargefäß mit versilberten Zwischenwänden, um auch die Wärmestrahlung noch möglichst aufzuheben. Als Verschluß diente ein guter Korkstopfen mit einer Bohrung in der Mitte zum Einsetzen eines in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Beckmann-Thermometers; etwas seitlich davon war noch eine Bohrung angebracht als Führung eines Glasrührers, welcher mit der Hand bequem auf und nieder bewegt werden konnte. Zwecks bester Isolierung wurde das ganze Gefäß auf einen großen Korkstopfen montiert; auch der Handrührer war an der Angriffsstelle mit einer Korkschicht umgeben worden.

Die Ausführung der Versuche geschah nun in folgender Weise: Das pulverförmige Jod wurde in Mengen von 4—7 g genau abgewogen und in sehr dünnwandige Glaskugeln mit Ansatzrohr gebracht und dieses dann zugeschmolzen. In das Kalorimeter füllte ich 200 ccm des betreffenden Lösungsmittels

ein, ließ die Kugel mit dem Jod vorsichtig untersinken, setzte den Stopfen mit dem Thermometer und Rührer auf und wartete am besten einige Stunden, damit die Temperatur Zeit hatte sich auszugleichen. Darnach wurde angefangen zu rühren und nach jeder Minute der Stand des Thermometers notiert. Es trat durch den stattfindenden Wärmeaustausch meistens — je nach der Außentemperatur — ein regelmäßiges Steigen oder Fallen des Quecksilbers ein, etwa 0,010° pro Minute. Am Ende der zehnten Minute wurde dann durch einen leichten Druck mit dem Rührer auf die Glaskugel dieselbe zertrümmert und dem Jod dadurch die Möglichkeit gegeben sich aufzulösen. Die Fortsetzung des Rührens und der Temperaturbeobachtung dauerte nun so lange, bis wieder ein ganz regelmäßiges Steigen oder Fallen der Temperatur zu beobachten war. Es trat dies meistens nach Ablauf von 5 Minuten ein; in Flüssigkeiten jedoch, worin sich Jod sehr leicht löst, schon nach 2 oder 3 Minuten. Um nun die Temperaturdifferenz[1]) bequem zu ermitteln, trägt man die nach jeder Minute abgelesenen Temperaturen als Ordinaten auf und extrapoliert den regelmäßigen Temperaturverlauf des letzten Teils der Kurve rückwärts bis zu dem Punkte, wo die Lösung des Jods begonnen hatte. Die Anwendung dieser Methode ist ohne merkliche Fehler nur da zulässig, wo die durch die Reaktion hervorgerufenen Temperaturänderungen in wenigen Minuten sich abspielen.

Zur Berechnung der Lösungswärme war noch nötig, den sogenannten Wasserwert des Kalorimeters, Thermometers, Rührers und der Glaskugel zu kennen, d. h. diejenige Wärmemenge in Kalorien, welche erforderlich ist, die erwähnten Gegenstände auf eine bestimmte Temperatur zu erwärmen. Die Ermittlung dieses Wertes geschah ganz genau nach der oben beschriebenen Methode. Nur diente als Lösungsmittel Wasser, und als zu lösender Körper wurde reines Chlorkalium verwendet, dessen Lösungswärme in Wasser zu —4,44[2]) Kalorien pro Gramm-Molekül bekannt ist.

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen 1902, S. 200.
[2]) Phys.-Chem. Tabellen von Landolt-Börnstein.

Wenn R die Lösungswärme eines Salzes, bezogen auf ein Gramm-Molekül,

s das Gewicht des zu lösenden Salzes,

m dessen Molekulargewicht,

a die zur Lösung benutzten Gramme Wasser mit der Lösungswärme 1,

p der Wasserwert des Kalorimeters,

t_1 die Temperatur des Wassers vor,

t_2 die Temperatur des Wassers nach der stattgefundenen Auflösung ist, so besteht die Gleichung:

$$R = \frac{m}{s}(a+p)(t_2-t_1),$$

oder in diesem Falle nach p umgeformt:

$$p = \frac{R \cdot s}{m\,(t_2-t_1)} - a.$$

Für die Berechnung der Werte für Jod kamen natürlich die spezifischen Wärmen der Lösungsmittel bei Zimmertemperatur in Betracht; sie wurden sämtlich den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, und zwar für

Äthylalkohol	0,602
Pyridin	0,431
Äthyläther	0,537
Benzol	0,413
Chloroform	0,237
Schwefelkohlenstoff	0,242.

Nach der obigen Gleichung würde also für den Wert a das Produkt aus der Anzahl Gramm Lösungsmittel und dessen spezifischer Wärme zu setzen sein.

In der nachstehenden Tabelle sind die gefundenen Werte in Kalorien für ein Gramm Jod angegeben.

$CHCl_3$	CS_2	C_6H_6	$C_2H_5OC_2H_5$	C_2H_5OH	C_5H_5N
−21,52	−20,78	−18,36	7,833	−7,585	+17,80
−21,65	−20,50	−18,51	−7,910	−7,757	+17,58

Betrachtet man nun die vorstehenden Zahlen, so findet man, daß die Lösungswärme der violetten Lösungen einen großen negativen Wert ergeben hat, daß derselbe aber bei Lösungen mit Änderung der Farbe nach braun resp. gelb immer kleiner wird. Das Erwartete hat sich ergeben; bei den braunen Lösungen, wo viel Jod angelagert ist, wird mehr Wärme frei als bei den Jod violett lösenden Flüssigkeiten, in welchen sich nur geringe Mengen von Additionsprodukt bilden.

Besonders hervor tritt das Pyridin, hier ist die freiwerdende Wärme so groß, daß nicht nur die eigentliche negative Lösungswärme des Jods kompensiert wird, sondern auch noch eine erhebliche Erhöhung der Temperatur eintritt. Es wird sich diese besonders starke Neigung des Pyridins zur Bildung von Additionsverbindungen auch noch bei anderen Versuchen zeigen.

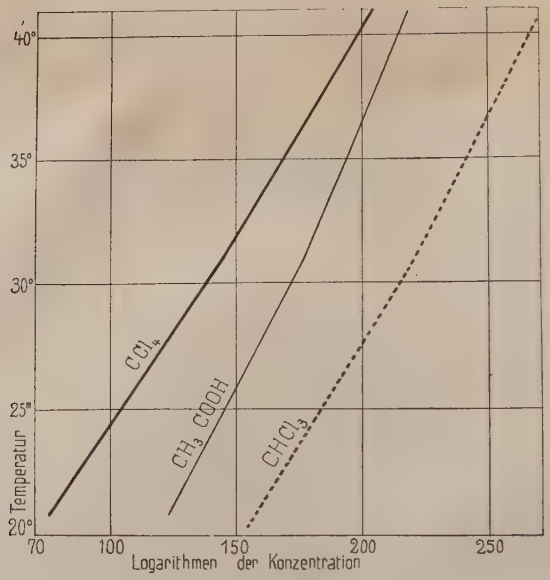
Da sich nun die Annahme, nach welcher Bildung von Additionsprodukten unter Wärmeabgabe erfolgt, so schön bestätigt hat, so mußte die Vermutung naheliegen, daß die relative Änderung der Löslichkeit des Jods mit der Temperatur in den braunen Lösungen geringer sein würde, weil ja in diesen Fällen infolge der Zunahme von Additionsverbindung mit sinkender Temperatur dem reinen Temperatureffekt, d. i. der Löslichkeitsabnahme entgegen gewirkt werden würde. Die Ergebnisse der Versuche von A. Hantzsch und A. Vagt über die Veränderlichkeit des Teilungsverhältnisses mit der Temperatur können die obige Auffassung nur stützen. Hantzsch und Vagt fanden, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, daß mit steigender Temperatur das Teilungsverhältnis zugunsten der violetten Phase zunahm, wenn sie die Versuche mit verschieden gefärbten Jodlösungen vornahmen.

Die Ausführung der Löslichkeitsbestimmung geschah auf folgende Weise. Die betreffenden Lösungen wurden in dichtschließenden Glasfläschchen mit einem Überschuß an Jod längere Zeit unter Schütteln auf der Untersuchungstemperatur gehalten. Zur Erzielung und Innehaltung derselben diente ein Wasserthermostat, welcher im Laufe eines Tages nur wenige

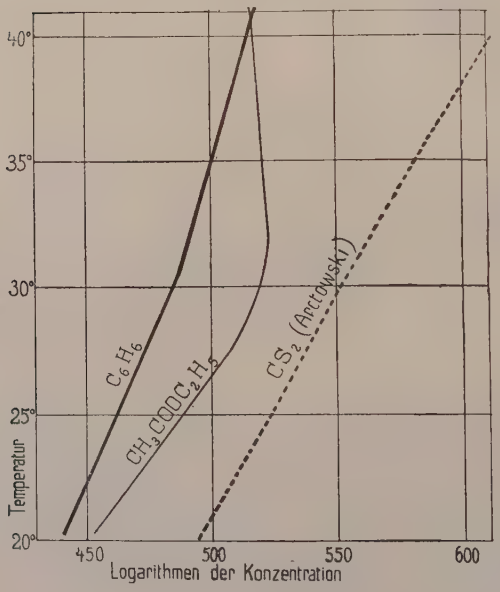
zehntel Grade Unterschied in der Temperatur zeigte. Konzentrationsmessungen wurden bei den Temperaturen von ca. 20, 30 und 40 Grad angestellt und zwar so, daß die Sättigungskonzentration sowohl von höherer wie niedrigerer Temperatur erreicht wurde. Nach Verlauf von ca. 12 Stunden konnte angenommen werden, daß die Lösung für die betreffende Temperatur sich gesättigt hatte. Es wurde nun eine genau abgewogene Menge Lösung mit Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Gehalt titriert und somit der Prozentgehalt festgestellt. Zur Kontrolle wurde nach erneutem Schütteln und mehrstündigem Stehenlassen die Konzentration nochmals bestimmt. Das Herausnehmen und Wägen der Jodlösungen geschah mit einer Pipette von folgender Form, wie sie C. Naumann[1]) bei seinen Versuchen verwendet hat. Eine Glasröhre war an dem einen Ende etwas erweitert und die Ausflußöffnung im Innern mit einem Schliff versehen worden, in welchen ein noch über die Röhre herausragender Glasstab paßte. Durch Emporziehen desselben war der Flüssigkeit die Möglichkeit gegeben, in das Rohr einzudringen, nach Einsetzen in den Schliff jedoch der Wiederaustritt verhindert. Um zu vermeiden, daß festes Jod mit in die Pipette gelangte, wurde die Eintrittsöffnung durch ein Flöckchen Glaswolle verschlossen und somit die Lösung gleichsam einer Filtration unterworfen.

Die beiden folgenden Tafeln (VI und VII) zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen in Kurven und zwar sind als Ordinaten die Untersuchungstemperaturen, als Abszissen die Logarithmen der Konzentration aufgetragen worden. Im allgemeinen erkennt man, daß die Kurven der braunen Lösungen steiler sind als die der violetten, d. h. die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur ist in jenen Lösungsmitteln geringer. Das entspricht aber ganz der gemachten Annahme, denn bei Temperaturerniedrigung tritt Bildung von Additionsverbindung ein, die Löslichkeit braucht also demzufolge nicht soweit zurückzugehen, als wie der betreffenden tieferen

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1909.



Tafel VI.



Tafel VII.

Temperatur zukommen würde. Die Kurve für den Schwefelkohlenstoff ist aus den von Arctowsky[1]) gefundenen Löslichkeitswerten ermittelt worden und läßt sich dieselbe sehr bequem einordnen; obgleich die Löslichkeit für Jod in dieser Flüssigkeit ganz beträchtlich höher ist gegenüber derjenigen für Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Bei Äthylacetat kann angenommen werden, daß bei ca. 30° ein so starker Verfall der Additionsverbindung eintritt, demzufolge mit steigender Temperatur sogar eine Abnahme der Löslichkeit zu beobachten ist. Sehr wahrscheinlich liegen jedoch die Verhältnisse hier komplizierter.

Von der Ausführung der Versuche mit Alkohol und Pyridin ist abgesehen worden, weil die Lösungen jedenfalls bei dieser langen Einwirkung der doch immerhin schon beträchtlich höheren Temperatur zur Zersetzung neigen würden.

Fassen wir also die Ergebnisse der im vorhergegangenen näher ausgeführten Untersuchungen zusammen, so ergibt sich, daß sowohl die Bestimmung der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur, als auch die Messung der Lösungswärme von Jod in verschiedenen Flüssigkeiten auffällig den Unterschied von Gruppe 1 und 2 zeigen.

Wenn nun der Unterschied der beiden Gruppen nur darin bestände, daß bei den braunen Lösungen relalativ mehr Additionsverbindung vorhanden wäre als bei den violetten, so müßte es doch eigentlich gelingen, durch bloßes Erhitzen die ersteren in letztere überzuführen, vorausgesetzt, daß die Annahme richtig ist, nach welcher die Verbindung bei Temperaturerhöhung zerfällt. Bei Abkühlung müßte dann umgekehrt eine violette Lösung die Durchlässigkeit für kurzwellige Strahlen vollständig verlieren. Die Bedingungen für nach dieser Richtung hin angestellte Versuche werden jedoch wesentlich erschwert. Im letzteren Falle treten der vielleicht nicht tief genug liegende Schmelzpunkt der betreffenden Flüssigkeit und die geringe Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen hindernd entgegen.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **6**, 392 (1894).

im ersteren Falle ist es die äußerst leichte Zersetzlichkeit der braunen Lösungen, welche störend wirkt. Trotzdem schien es aber nicht ausgeschlossen, daß es doch Lösungsmittel geben würde, bei welchen die Beobachtung der ebenerwähnten Verhältnisse möglich wäre.

Es ist nun schließlich auch gelungen, einige Jodlösungen herzustellen, welche bei Zimmertemperatur für die kurzwelligen Strahlen undurchlässig sind, also dem Typus der braunen Lösungen angehören, jedoch durch bloßes Erhitzen in violette Lösungen übergehen. Es sind dies die Lösungen von Jod in Schwefligsäureanhydrid und Thiophen; auf Tafel V sind die zugehörigen Spektren zu finden. Hier läßt sich nun auch die Phosphoroxychloridjodlösung gut einreihen, welche anfangs durch ihr recht merkwürdiges Verhalten ziemlich abseits stand. Diese Lösung zeigt nämlich frisch bereitet sehr starke Absorption nach Art der braunen Lösungen, wird aber durch Erhitzen gut durchlässig. Allerdings kehrt bei dem Wiederabkühlen der frühere Zustand nicht vollständig zurück, sondern die Absorption ist nun ähnlich derjenigen der Ätherlösung. Bei erneutem Erhitzen verhält sie sich nun ganz wie eine Lösung von Jod in Äther, d. h. der Absorptionsstreifen im sichtbaren Teil des Spektrums wandert bei Erhitzung nach dem roten Ende und nach Abkühlung tritt der frühere Zustand wieder ein. Wir haben eine ganz frische Lösung von Jod in Phosphoroxychlorid langsam erhitzt und von Zeit zu Zeit das Absorptionsspektrum photographiert. Dabei ergab sich, daß diese bleibende Durchlässigkeit bei etwa 100° auftrat. Auch wurde gezeigt, daß ultraviolettes Licht dieselbe Änderung hervorrief; es genügte eine Bestrahlung von 10 Sekunden Zeitdauer. Man kann sich diese Erscheinung nicht anders erklären, als daß sich zunächst das Jod fast vollständig addiert, daß aber durch Erwärmung oder Einwirkung von ultraviolettem Licht zum Teil Zersetzung eintritt, was ja mit der schon erwähnten starken Empfindlichkeit der braunen Lösungen in Einklang zu bringen ist. Das Spektrum des reinen Lösungsmittels wird weder durch Temperatureinflüsse noch durch

Bestrahlung dauernd verändert. Möglich könnte höchstens sein, daß dieses merkwürdige Verhalten durch Verunreinigung hervorgerufen wäre; da wir aber die Verhältnisse, wie sie auch auf Tafel V zu ersehen sind, mit verschiedenen Proben von reinem Phosphoroxychlorid mehrfach wiederholt haben, so ist dies sehr unwahrscheinlich.

Die Verwandlung einer violetten Lösung in eine braune, also in eine solche mit nur einer meßbaren Absorptionsgrenze ist bei der gewöhnlichen Konzentration von 1 mg Jod pro ccm durch bloße Abkühlung mit einem chemisch einheitlichen Lösungsmittel nicht möglich gewesen. Bei dem Paraffinöl des Handels allerdings konnte etwas ähnliches beobachtet werden. Kühlt man nämlich dessen bei Zimmertemperatur violette Lösung auf —90° ab, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gelatine, bleibt aber vollständig klar. Wie man auf Tafel V sieht, tritt jedoch eine vollständige Absorption bis zum Gelb ein, beim Erwärmen kommt dann die frühere Durchlässigkeit wieder zum Vorschein.

Es ist durch die erwähnten Beispiele wohl genügend dargetan, daß ein innerer Zusammenhang zwischen den beiden Lösungstypen besteht. Die große optische Verschiedenheit kann man also nur so erklären, daß bei der einen Art viel Jod addiert ist, während bei der anderen das freie Jod vorherrscht. Allerdings ist bei dieser Folgerung die Annahme gemacht, daß die sichtbare Farbe der Additionsverbindung in der Hauptsache eine ähnliche ist, unabhängig von der Natur des addierenden Lösungsmittels. Um auch diese Voraussetzung noch zu beweisen, müßte man die Additionsverbindung isolieren und auf ihr spektrales Verhalten untersuchen. Bei der Unbeständigkeit derartiger Verbindungen wird dies aber wohl kaum möglich sein.

Wie verschieden stark nun die Fähigkeit Jod zu addieren bei den einzelnen Lösungsmitteln ist, soll auch noch durch folgende nicht optische Methode zu zeigen versucht werden.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, haben E. Beckmann und A. Stock in einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln die Molekulargröße des Jods untersucht. Als Resultat hat sich herausgestellt, daß dieselbe innerhalb der Fehlergrenzen keine wesentlichen Unterschiede zeigt; es war hierbei ganz gleich, ob eine Jod braun- oder violettlösende Flüssigkeit zur Verwendung gelangte. Eine Polymerisation des Jods ist also ausgeschlossen. Es kann aber durchaus nicht mit diesen einfachen kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen gezeigt werden, ob sich Lösungsmittel und Jod, z. B. Molekül auf Molekül, aneinander lagern, wohl aber müßte sich das eben Erwähnte bestimmen lassen, wenn man die Versuchsbedingungen wie folgt gestalten würde. Man mißt die Depression des Jods in einer dasselbe violett lösenden Flüssigkeit und gibt darauf ein anderes Lösungsmittel hinzu. Findet nun eine Anlagerung des Jods an das zugegebene Lösungsmittel statt, so wird durch diesen Vorgang die Anzahl der gelösten Moleküle vermindert und demzufolge die Depression für das zugesetzte Lösungsmittel zu niedrig, das Molekulargewicht also zu hoch werden. Es hat diese Methode schon öfters zur Bestimmung von Additionsverbindungen mit Wasser gedient.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind alle die folgenden Versuche ausgeführt worden. So einfach nun die Verhältnisse zu liegen scheinen, so haben sich doch bei der Ausführung der Bestimmungen einige Schwierigkeiten entgegengestellt. Zunächst mußte von der ebullioskopischen Methode ganz abgesehen werden, weil in den meisten Fällen die Temperatur so hoch sein würde, daß schon ein Zerfall der Additionsverbindung eintreten könnte. Ferner wäre aber diese Methode auch deshalb nicht brauchbar, weil ja schon Korrekturen angebracht werden müssen, wenn ein zu lösender Körper flüchtig ist, viel weniger nun, wie in diesen Fällen, wo es sich immer um zwei derartige Körper handelt. Auf diese Weise zu brauch-

baren Resultaten zu gelangen, würde wohl vollständig unmöglich sein.

Bei der außerdem in Betracht kommenden kryoskopischen Methode waren die ebengenannten Fehlerquellen nicht zu befürchten, jedoch mußte bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels auf einige Punkte geachtet werden. Zunächst war es erforderlich, daß dieses Lösungsmittel Jod mit violetter Farbe löst, d. h. es durfte Jod in erheblicher Menge nicht durch dasselbe angelagert werden. Ferner war es besonders erwünscht, um die Verhältnisse ungefähr bei Zimmertemperatur kennen zu lernen, daß der Gefrierpunkt des Lösungsmittels bei dieser Temperatur lag. Flüssigkeiten mit sehr hoch- und sehr tiefliegenden Gefrierpunkten waren deshalb nicht zu verwenden, weil bei ersteren ein Zerfall, bei letzteren eine Bildung von Additionsprodukten hätte eintreten können. Es mußte ferner darauf Rücksicht genommen werden, daß dieses Lösungsmittel mit Jod keine Mischkristalle, wie z. B. Benzol, gibt und auch eine Gefrierkonstante besitzt, die mit derjenigen des zugegebenen Lösungsmittels annähernd übereinstimmt. Wäre letzteres nicht der Fall, so würde die Gefrierkonstante der Jod violetett lösenden Flüssigkeit geändert werden, man müßte dann abweichend gefundene Erniedrigungen eventuell darauf zurückführen. Ein Unterschied in den Gefrierkonstanten war natürlich immer vorhanden, da aber die Konzentration des zugesetzten Lösungsmittels ziemlich gering war, konnte angenommen werden, daß keine großen Unregelmäßigkeiten auftraten. Als brauchbar erwies sich schließlich p-Xylol mit der Gefrierkonstante 43[1]) und dem Erstarrungspunkt $+14^0$ C.[2]) Allerdings ist die Farbe dieser Jodlösung nicht so rein violett wie bei Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sondern ähnlich derjenigen des Jods in Benzol; es war aber anzunehmen, daß dies nicht wesentliche Unregelmäßigkeiten bedingen würde.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah in einem Beckmannschen Gefrierapparat mit elektromagnetisch be-

[1]) E. Beckmann u. A. Stock, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 107 (1895).
[2]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.

wegtem Rührer; auf gut konstante Außentemperatur wurde besonders geachtet. Zu allen Versuchen sind immer 10 g p-Xylol verwendet worden.

Da nun nicht in allen Fällen die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des zugesetzten Lösungsmittels bekannt war, so sind die meisten Versuche doppelt angestellt worden und zwar so, daß einmal erst das Jod und dann das Lösungsmittel zugegeben wurde, das andere Mal jedoch umgekehrt. Traten nun in beiden Fällen die entsprechenden Änderungen ein, so konnten die Versuche als maßgebend betrachtet werden. Aus den nachstehenden Tabellen sind die Ergebnisse der Bestimmungen zu ersehen.

Tabelle 7a—h.

a) Pyridin und Jod in p-Xylol.

p-Xylol : K = 43; Pyridin : K = 54.

	g Pyridin auf 100 g Lösgsm.	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
I.	1,112		0,508	94,1	79
		3,286	0,091	1080,2	254
		4,098	0,164	1074 5	
II.		2,522	0,418	259,4	254
		4,178	0,682	263,4	
	0,650		+ 0,018	?	
	1,268		0 036	1514,6	79
	1,904		0,236	346,9	

b) Alkohol und Jod in p-Xylol.

	g Alkohol auf 100 g Lösgsm	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
I.	0,960		0,601	68,7	
	2,092		0,967	93,0	46
	3,196		1,190	115,5	
		4,256	0,602	304,0	254
		5,668	0,813	299,8	

	g Alkohol auf 100 g Lösgsm.	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
II.		3,084	0,516	257,0	254
		5,734	0,946	260,6	
	0,606		0,367	71,0	46
	1,200		0,601	85,9	
	1,872		0,768	104,8	
	2,456		0,914	115,5	

c) Aceton und Jod in p-Xylol.

	g Aceton auf 100 g Lösgsm.	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
I.	0,870		0,589	63,5	58
	2,102		1,391	65,0	
	3,568		2.228	68,8	
		0,590	0,060	422,8	254
		4,894	0,625	336,7	
II.		2,862	0,496	248,1	254
		5,700	0,996	246,1	
	1,086		0,622	75,1	58
	2,424		1,392	74,9	

d) Äther und Jod in p-Xylol.

	g Äther auf 100 g Lösgsm.	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
	1,016		0,533	81,97	74
	2,628		1,383	81,71	
		1,282	0,220	250,6	254
		3,050	0,515	254,7	
	0,576		0,255	97,1	74
	1,598		0,785	87,5	

e) Nitrobenzol und Jod in p-Xylol.

	g $C_6H_5NO_2$ auf 100 g Lösgsm.	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
	1,802		0,619	125,2	123
	3,162		1,073	126,7	
		0,530	0,072	316,5	
		2,404	0,377	274,2	254
		4,466	0,718	267,5	

f) Methylalkohol und Jod in p-Xylol.

	g CH_3OH auf 100 g Lösgsm.	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
	1,052		0,780	58,0	
	1,880		1,062	76,1	32
	2,868		1,290	95,6	
		0,722	0,093	333,8	
		3,140	0,436	309,7	254
		4,282	0,605	304,3	

g) Eisessig und Jod in p-Xylol.

	g CH_3COOH auf 100 g Lösgsm.	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
I.	1,060		0,393	116,0	60
	2,504		0,879	122,5	
		1,846	0,314	252,8	254
		4,544	0,725	269,5	
II.		3,606	0,606	255,9	254
		6,252	1,024	262,5	
	1,476		0,529	120,0	60
	3,142		1,070	126,2	

h) Schwefelkohlenstoff und Jod in p-Xylol.

g CS_2 auf 100 g Lösgsm.	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
	1,856	0,310	257,4	254
	3,502	0,570	264,2	
0,826		0,437	81,3	76
3,088		1,622	81,9	

Im allgemeinen zeigen die gefundenen Molekulargewichte bei zwei gelösten Stoffen zu hohe Werte, es hat sich also die Voraussetzung vollständig bestätigt. Die Größe der Fähigkeit, Additionsverbindungen zu bilden, ist, wie auch zu erwarten war, bei den einzelnen Lösungsmitteln verschieden. Die stärkste Neigung zeigt wiederum das Pyridin; hier kann man die Anlagerung als vollständig bezeichnen, denn nimmt man an, daß ein Molekül Jod sich mit einem Molekül Pyridin verbindet, so findet man in dem einen Falle die berechnete Depression des überschüssigen Pyridins mit der wirklich gefundenen fast übereinstimmend. Es waren überschüssig 0,0604 g Pyridin, welche eine Erniedrigung von 0,276° geben müßten, beobachtet wurde eine solche von 0,236°. Bei der Pyridin-Jodlösung ist es nun auch gelungen, eine Additionsverbindung darzustellen. Es will dies ja nicht besonders viel besagen; denn was aus einer Lösung herauskommt, braucht nicht in demselben Zustand darin zu sein. Man sieht aber hier, wie leicht die Anlagerung vor sich geht. Versetzt man, wie von anderer Seite gezeigt worden ist, eine Lösung von Jod in Pyridin mit viel Wasser, so fällt sofort ein gelber amorpher Körper aus, welcher auf ein Molekül Jod ein Molekül Pyridin enthält. Die Konzentration der Jodlösung spielt bei der Fällung der Verbindung keine Rolle, wodurch bewiesen wird, daß keine feste Lösung, wie z. B. bei Jod und Benzol, vorliegt. Die Beständigkeit des Körpers war keine sehr große, schon beim Trocknen an der Luft und beim Liegen im Exsikkator zerfiel er unter Hinterlassung von Jod. Es ist

nun versucht worden, auch bei Aceton und Alkohol eine ähnliche Verbindung abzuscheiden, jedoch ohne Erfolg. Nicht unerwähnt soll aber bleiben, daß bei starker Abkühlung einer konzentrierten Alkohol-Jodlösung eine Abscheidung eintritt, welche gar nicht das Aussehen von festem Jod hat, also jedenfalls eine Jod-Alkoholverbindung ist. Eine Trennung von der Mutterlauge war nicht möglich, weshalb auch die Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte.

Kehren wir wieder zu den kryoskopischen Versuchen zurück, so finden wir bei Schwefelkohlenstoff, wie ja zu erwarten war, ganz normale Molekulargewichte. Merkwürdig dagegen ist das Verhalten des Eisessigs, dessen doch immerhin ziemlich braune Lösung zur Anlagerung Anlaß hätte geben müssen. Man sieht, daß eine solche aber so gut wie nicht vorhanden ist. Aufschluß über dieses anormale Verhalten bekommt man bei Betrachtung der Molekulargewichte des Eisessigs im p-Xylol zunächst ohne Jodzusatz; man findet dabei die doppelten Werte. Es wird also nun ganz darauf ankommen, welche Tendenz stärker ist, die Jod anzulagern, oder Zusammenschluß der Moleküle des Zusatzstoffes unter sich. Bei Eisessig tritt also, wie man sieht, das Letztere ein.

Methyl- und Äthylalkohol und schwach auch Aceton neigen mit zunehmender Konzentration auch zu Assoziation, doch ist diese nicht ganz so stark als wie bei Eisessig, wie die zu hoch gefundenen Molekulargewichte für Jod zeigen.

Nitrobenzol und Äther lagern verhältnismäßig wenig Jod an; ersteres vielleicht deswegen, weil der Stickstoff darin fünfwertig ist, entgegen dem dreiwertigen bei dem Pyridin. Die geringe Anlagerungsfähigkeit des Äthers läßt sich durch das Verhalten bei den optischen Versuchen erklären, wo dasselbe ja auch dem der „violetten“ Lösungen ähnlich war.

Um nun auch einmal bei einem anderen violetten Lösungsmittel die Verhältnisse kennen zu lernen, habe ich das Chloroform zu verwenden gesucht, trotzdem dessen Erstarrungspunkt bei —63° liegt. Leider war aber bei dieser tiefen Temperatur die Löslichkeit für Jod so gesunken, daß

Messungen nicht mehr ausgeführt werden konnten. Dieselbe Erfahrung habe ich auch bei dem Tetrachlorkohlenstoff machen müssen, obgleich dessen Gefrierpunkt bedeutend höher, bei etwa —25° liegt.

Da von dem Tetrachlorkohlenstoff die molekulare Gefrierpunktserniedrigung nicht bekannt war, so wurde dieselbe erst bestimmt. Wider Erwarten stellte sich dieselbe als sehr hoch, etwa 300, heraus. In der folgenden Tabelle Nr. 8 sind die gefundenen Konstanten zusammengestellt; als Zusatzstoffe kamen zur Verwendung Kampfer, Benzil, Äther und Toluol.

Tabelle 8.

Substanz und deren Molekulargew.	g Substanz auf 100 g Lösgsm.	Δ	K
Kampfer 152	1,1640	2,265	295,8 [1]
Benzil 210	1,4420	2,013	293,2 [1]
Äther 74	0,7729	2,981	285,4
Kampfer 152	0,3490	0,695	302,7
	0,7483	1,560	316,9
Äther 74	0,5202	2,010	286,0
Kampfer 152	0,3301	0,685	315,4
	0,6373	1,303	310,8
Toluol 92	0,5987	1,860	285,8
	1,1066	3,353	278,8
Toluol 92	0,3388	1,097	297,9
	0,8533	2,696	290,8
	1,1775	3,634	283,9
Benzil 210	0,7699	1,185	323,2
	1,1243	1,682	314,2

Aus einer größeren Menge sorgfältig gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff sind für die einzelnen Bestimmungen nach

[1]) Das Lösungsmittel enthielt noch Spuren Wasser und zeigte deshalb bei dem Ausfrieren eine geringe Trübung.

und nach Fraktionen entnommen worden. Es sind nun vielleicht diese doch nicht ganz gleichmäßig zusammengesetzt gewesen, was jedenfalls bedingt haben wird, daß die Werte nicht genau übereinstimmen; möglicherweise hat aber auch der gelöste Körper Einfluß ausgeübt. Wasser scheint nicht einzuwirken, denn bei mehreren Versuchen ist solches direkt zugesetzt worden und die Einstellung des Thermometers doch gleich geblieben.

Da der Tetrachlorkohlenstoff ein sehr gutes Lösungsmittel für organische Körper ist, wird seine Anwendung zur Bestimmung von Molekulargewichten besonders da zu empfehlen sein, wo nicht viel Substanz vorhanden ist. Wenige hundertel Gramm derselben werden immer noch eine beträchtliche Gefrierpunktserniedrigung geben und dadurch die Genauigkeit der Werte trotz dieser geringen Substanzmenge nicht beeinflussen.

Die Ergebnisse der kryoskopischen Bestimmungen zeigen, zusammengefaßt, daß die Verhältnisse doch nicht ganz so einfach liegen, weil eben namentlich durch eintretende Assoziation des zugesetzten Lösungsmittels Komplikationen entstehen. Ferner wird die Natur der violetten Jodlösung und, wie schon erwähnt, die Gefrierkonstante des zugesetzten Lösungsmittels gegenüber derjenigen des p-Xylols nicht ohne Einfluß sein. Trotzdem können diese Bestimmungen als volle Ergänzung sowohl zu den optischen Versuchen als auch denjenigen über Löslichkeitsänderung und Lösungswärme betrachtet werden.

Überblickt man nun einmal alles, was über die Beziehung zwischen Farbe, Temperatur und Zustand der Jodlösung beobachtet worden ist, so ist man vollständig berechtigt, die bei Temperaturänderung beobachteten spektralen Verschiebungen in einer Bildung bezw. einem Zerfall der unter Wärmeaufnahme sich bildenden Additionsverbindung von Jod und Lösungsmittel anzunehmen. Im folgenden soll nun kurz versucht werden, wie das Zustandekommen der spektralen Änderungen zu denken ist. Nimmt man an, daß eine Chloroform-Jodlösung eine Absorptionskurve liefert, wie sie derjenigen des freien

Jods entspricht, genau so wie die Kurve von Alkohol-Jod der Additionsverbindung, so wird man in allen den Lösungen, wo beide Absorptionsgebiete zur Beobachtung gelangen, ohne Zweifel die gleiche Scheidung machen dürfen. Wird also in einer Lösung das Gleichgewicht derart verschoben, daß eine Zunahme der Additionsverbindung eintritt, so muß dieser Vorgang ein Verschwinden des dem freien Jod und ein Stärkerwerden des der Verbindung zukommenden Absorptionsstreifens bedingen. Wie soll man sich nun aber die beobachtete Verschiebung des dem freien Jod zugehörigen Absorptionsstreifens bei Zunahme der Additionsverbindungen auf Kosten des vorhandenen freien Jods denken? Einen Aufschluß hierüber gab eine Untersuchung von A. Schuster,[1]) welcher gezeigt hat, daß bei Vermischung zweier Lösungen, die ausgeprägt verschiedene Absorptionsspektren besitzen, von denen jedoch das eine von dem anderen teilweise überdeckt wird, die Wirkung dermaßen sein müsse, daß bei dem Spektrum der Mischung eine scheinbare Verschiebung nach der Richtung der stärkeren Absorption eintreten würde und daß, wenn die Komponente mit der letzteren stark überwiegt, ein schwacher Absorptionsstreifen ganz verschwinden könne. Wie aus den Kurventafeln zu ersehen ist, treffen diese Verhältnisse bei Jodlösungen vollständig zu.

Es wäre nun sehr leicht möglich auf Grund dieser Beobachtungen die Menge des addierenden Jods zu ermitteln, wenn man das Absorptionsspektrum der reinen Additionsverbindung kennen würde; wie aber bereits erwähnt worden ist, kann dies kaum möglich werden.

Bei der Pyridin-Jodlösung ist jedenfalls vollständige Bindung eingetreten, jedoch lassen sich auch bei diesem Zustande noch Veränderungen des Absorptionsspektrums beim Abkühlen feststellen, sodaß man fast gezwungen ist, ziemlich komplizierte Gleichgewichte von etwa der Form:

$$J_2 + Py \rightleftarrows J_2Py + Py \rightleftarrows J_2Py_2 \text{ usw.}$$

[1]) The genesis of spektra. Rep. Brit. Ass. 1882, 120; vergl. Hayser, Spektroskopie III, Kap. 2, S. 92.

aufzufassen. Eine Vermehrung der addierten Jodmoleküle findet beim Abkühlen einer Pyridin-Jodlösung nicht statt, denn das Molekulargewicht des Jods ist bei dem Gefrierpunkt des Pyridins auch auf den Wert von J_2 stimmend gefunden worden. Ob das ebengenannte komplizierte Gleichgewicht auch schon bei Zimmertemperatur besteht, kann mit Bestimmtheit nicht angegeben werden.

Bestimmte Annahmen über die Absorptionskurven der anderen Additionsverbindungen lassen sich hieraus nicht ableiten, jedoch ist zu erwarten, daß sie wenigstens im sichtbaren Gebiete keine wesentlichen Unterschiede zeigen, was mit der Ähnlichkeit, welche zwischen den Kurven der Lösungen von Jod in Pyridin und in Alkohol besteht, begründet werden soll. Jedenfalls ist aber hier nicht außer acht zu lassen, daß die charakteristischen Absorptionsspektren einiger Lösungsmittel im Ultraviolett wahrscheinlich auch farbbestimmend auf den Komplex einwirken. Für die sichtbaren Gebiete schien es jedoch ziemlich vorteilhaft, das Verhalten auf optische Weise zu untersuchen, welches eine Lösung mit viel freiem Jod bei Zusatz eines Jod addierenden Lösungsmittels zeigt. Man kann diese Versuche als ein Analogon zu den kryoskopischen betrachten. An Stelle der bei letzteren beobachteten falschen Depressionen tritt hier der Farbumschlag von violett in braun ein.

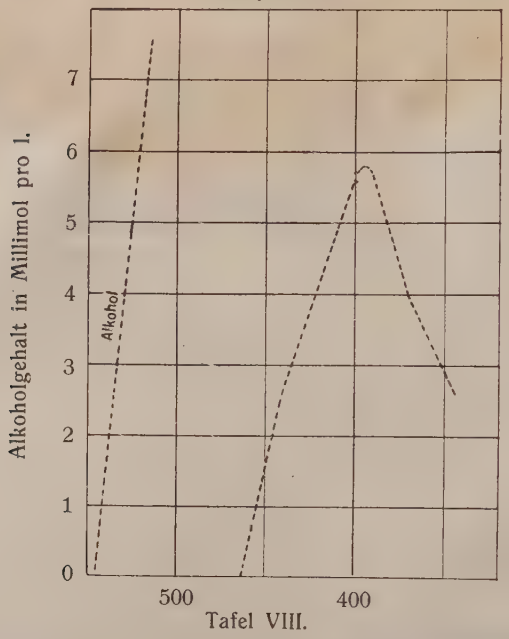
Die Ausführung der Messung geschah auf folgende Weise: Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet, welches ja auf Grund anderer Messungen und der Farbe der Jodlösung relativ wenig Additionsverbindung enthält. Die Konzentration betrug 0,005 Millimol. Jod pro cm und die Schichtdicke 10 mm.

Die Belichtungszeit und die Stärke des Funkens wurde natürlich für alle Aufnahmen gleich gehalten. Als Zusatzstoffe dienten Pyridin, Alkohol und Äther. Bei Zugabe der letzteren mußte nun besonders darauf geachtet werden, daß keine Änderung in der Jod-Konzentration eintrat. Es wurde dies dadurch erreicht, daß in Alkohol und Äther ebenfalls 0,005 Millimol.

J_2 pro ccm aufgelöst wurde. Im Falle des Pyridins erwies sich diese Methode nicht als anwendbar, weil, wie ja auch zu erwarten war, schon geringe Mengen dieses Körpers genügten, den Farbumschlag herbeizuführen. Es wurde deshalb in der Weise verfahren, daß man in einem Teil der Chloroform-Jodlösung eine bestimmte Menge Pyridin auflöste und diese Lösung dann zusetzte. Es stellte sich heraus, daß schon ein Gehalt von 0,00428 Millimol. Pyridin pro ccm genügte, um die Durchlässigkeit für sichtbare Strahlen so weit zu erniedrigen, daß die photographische Platte (Spektralplatten) nicht mehr beeinflußt wurde. Die angegebene Zahl entspricht ungefähr den vorhandenen Molekülen Jod. Es muß also trotz der sehr hohen Verdünnung vollständige Addition an das Pyridin eintreten und zwar bildet sich jedenfalls PyJ_2. Die Menge Alkohol, mit welcher derselbe Zustand erreicht worden ist, steht zur Pyridinzahl in gar keinem Verhältnis; es waren nämlich 6 Millimol. erforderlich, um die Wirkung des blauen Lichtes vollständig aufzuheben. Mit Äther konnte natürlich die Undurchlässigkeit überhaupt nicht erhalten werden. In der nachstehenden Tabelle Nr. 9 sind die Konzentrationen für die einzelnen Zusatzstoffe angeben; die beiden Tafeln VIII und IX zeigen graphisch die Veränderungen des Spektrums der Chloroform-Jodlösung, welche durch Pyridin- und Alkoholzusatz hervorgerufen werden.

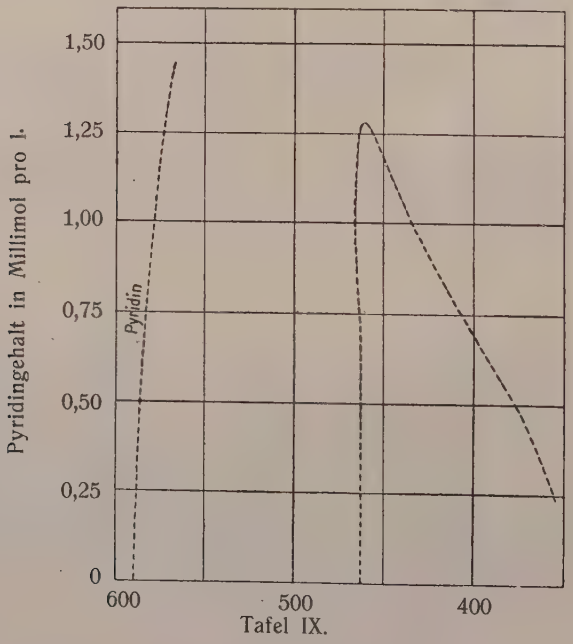
Aufnahme	Gehalt in Millimol., pro 1 ccm $CHCl_3$ an:			
	Jod	Äthyläther	Äthylalkohol	Pyridin
1	0,0039	—	—	—
2	0,0039	0,195	0,337	0,000140
3	0,0039	0,904	1,562	0,000257
4	0,0039	1,658	2,863	0,000357
5	0,0039	2,295	3,963	0,000441
6	0,0039	2,842	4,906	0,000620
7	0,0039	3,315	6,015	0,000686
8	0,0039	4,351	7,515	0,000772
9	0,0039	—	—	0,001544

Änderung des Absorptionsspektrums einer Jod-Chloroformlösung bei Zusatz von Äthylalkohol.



Tafel VIII.

Änderung des Absorptionsspektrums einer Jod-Chloroformlösung bei Zusatz von Pyridin.



Tafel IX.

Die Wirkung des Alkoholzusatzes ist, wie man sieht, genau dieselbe, als wenn eine Chloroform-Jodlösung abgekühlt wird; es tritt eine deutliche Verschiebung des Absorptionsgebietes ein. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei dem Pyridin. Die Absorptionsgrenze im Blau wird hier nicht oder sehr wenig verschoben, sondern die Änderungen erfolgen vom Ultraviolett her und es tritt Zunahme der Durchlässigkeit im Gelbgrün ein. Dieses verschiedene Verhalten läßt sich erklären, wenn man die Kurven für Alkohol-Jod und Pyridin-Jod mit derjenigen für Chloroform-Jod vergleicht. Man sieht dann, daß die Bildung von Jod-Alkoholverbindung auf die Absorptionsgrenze im Blau einen relativ größeren Einfluß haben muß als die Bildung der Jod-Pyridinverbindung.

Was läßt sich nun aus diesen Beobachtungen feststellen? Vor allem ergibt sich, daß die optischen Verhältnisse parallel mit den kryoskopischen gehen, ferner zeigen sie, daß die bei Temperaturerniedrigung hervorgerufenen Verschiebungen der Absorptionsstreifen einer viel freies Jod enthaltenden Lösung denen ähnlich sind, welche auftreten, wenn dies freie Jod durch ein leicht jodbindendes Lösungsmittel addiert wird, ohne natürlich den Gesamtjodgehalt in der Lösung zu ändern. Schließlich lassen sich noch die Schwierigkeiten erkennen, welche sich der Ermittlung auf optischem Wege über die genaueren quantitativen Beziehungen zwischen Additionsverbindung und freiem Jod entgegenzustellen, weil eben jede Additionsverbindung besondere Farbe besitzt und daher bei ihrer teilweisen Bildung das Absorptionsspektrum des freien gelösten Jods individuell beeinflußt,

---

Beersches Gesetz und elektrisches Leitvermögen.

Im Zusammenhang mit dem Vorausgehenden soll noch auf eine Frage eingegangen werden, welche bis jetzt noch nicht berücksichtigt worden ist. Es handelt sich darum, welchen Einfluß die Konzentration auf die in einer Jodlösung

bestehenden Gleichgewichte ausübt. Zur Erörterung dieses Gegenstandes kann das Beersche Absorptionsgesetz dienen, welches besagt, daß der Quotient aus Konzentration und Extinktionskoeffizient für ein und denselben gelösten Körper eine Konstante ist. Auf diese Weise läßt sich ermitteln, ob man es mit einer idealen Lösung zu tun hat, d. h. einer Lösung, bei welcher mit Änderung der Konzentration keine Reaktionen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel eintreten. Ed. Thiele hat schon zur Charakterisierung der Jodlösung das Beersche Gesetz an denselben geprüft und es nicht bestätigt gefunden. Wir haben diese Versuche wiederholt und sind zu einem ähnlichen Resultat gelangt.

Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten, worunter man bekanntlich den reziproken Wert derjenigen Schichtdicke versteht, welche nötig ist, das durchgehende Licht auf ein Zehntel seiner Intensität zu schwächen, geschah mit einem Koenigschen Spektralphotometer in der Neukonstruktion nach Grünbaum und Martens. Die Konstruktion eines solchen Spektralphotometers ist ziemlich kompliziert; sie geht darauf hinaus, das von zwei Gesichtsfeldern, welche den photometrischen Vergleich zweier Lichtintensitäten ermöglichen. ins Auge kommende Licht in zwei zu einander senkrechten Richtungen zu polarisieren. Wird nun das Licht des einen Gesichtsfeldes durch einen absorbierenden Körper geschwächt, so kann man durch Drehen des Kompensatornicols die Gesichtsfelder wieder auf gleiche Helligkeit bringen. Der Grad der Drehung, welche an einem Teilkreis abgelesen werden kann, gibt die Schwächung an. Das Beobachtungsrohr ist mittels einer Mikrometerschraube verstellbar, wodurch man imstande ist, genau den Spektralbereich zu bestimmen, in welchem Messungen ausgeführt werden sollen. Die Neuerung an dem von uns verwendeten Spektralphotometer besteht in der Hauptsache darin, daß mit nur einer Lichtquelle beide Spalte gleichzeitig beleuchtet werden können und daß das Okularrohr schräg nach oben gestellt ist, wodurch ein viel bequemeres Beobachten ermöglicht wird. Als Absorptionsgefäße dienten U-förmige

Glasküvetten mit eingelegtem Schulzschen Glaskörper, um die durch Reflexion etwa verursachte Lichtschwächung vor beiden Spalten gleichmäßig zu gestalten. Die wirksame Schichtdicke der Küvetten betrug 1 und 2 cm. Geliefert waren dieselben von der Firma Schmidt und Hänsch, Berlin, in guter Ausführung, namentlich ist die Kittung der Gefäße sehr haltbar gewesen, obwohl diese bei Jod in organischen Lösungsmitteln immer Schwierigkeiten bereitet hat. Als Lichtquelle wurde eine kleine Auerlampe benutzt, welche in 3 cm Entfernung vom Apparat aufgestellt war. Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten wurde nach der von Köttgen[1]) angegebenen Formel, nach welcher

$$\varepsilon = \frac{2\,(\log \alpha_1 - \log \alpha)}{d} \quad \text{ist.}$$

α bedeutet darin den Einstellungswinkel, wenn beide Spalte frei sind, α_1 den Winkel bei vorgeschalteter Lösung und d die Schichtdicke in cm, in unserem Falle gleich der Länge des Schulzschen Glaskörpers. Die Einstellung der Ablesungswinkel wurde immer doppelt durch alle vier Quadranten vorgenommen und der Mittelwert zur Berechnung verwendet. Die untersuchten Konzentrationen betrugen 0,00005—0,00200 g Jod pro ccm Lösungsmittel. Bestimmt wurde die Absorption immer, wenn möglich, in 3 Spektralbereichen bei 459 (gelb), 506 (grün) und 589 (blau). Zu diesem Zwecke war das Spektralphotometer vorher mit einer Reihe gut charakterisierter Spektrallinien von bekannter Wellenlänge geeicht worden; in der Hauptsache dienten dazu, wie schon bei den anfangs erwähnten optischen Versuchen, die Linien einer mit Helium gefüllten Geißlerschen Röhre und einige charakteristische Wasserstoff- und Metallinien (Na, Li, Tl, Sr). Die Eichung des Apparates geschah wie folgt: Es wurde das Nicol mit dem Teilkreis abgenommen, der Okularspalt möglichst eng gestellt und eine Lupe aufgesetzt. Nun drehte man an der Mikrometerschraube

[1]) Wied. Ann. d. Physik **53**, 793 (1894).

so lange, bis die betreffende Linie zu sehen war und notierte den Stand der Schraube. Aus den Wellenlängen als Abszissen und den dazu gehörigen Schraubenstellungen als Ordinaten wurde eine Kurve konstruiert, aus welcher man sofort für eine gewünschte Wellenlänge den einzustellenden Schraubenstand ersehen konnte.

Die verwendeten Lösungsmittel waren Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther, Alkohol und Pyridin; bei keinem jedoch haben wir das Beersche Gesetz bestätigt gefunden.

In Tabelle 10a—e sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 10.

a) Pyridin.

g Jod pro ccm	d^0	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00100	2,0	0,0753	0,0133	0,408	0,00245	—	—
0,00050	2,0*	0,0438	0,0114	0,224	0,00223	1,086	0,000461
0,00035	2,0*	0,0313	0,0112	0,164	0,00214	0,889	0,000394
0,00020	2,0*	0,0289	0,00692	0,109	0,00184	0,618	0,000324
0,00010	2,0	0,0309	0,00323	0,0628	0,00159	0,310	0,000323
0,00005	2,0	—	—	0,0340	0,00148	0,179	0,000279

$^0 d$ = Schichtdicke in cm; * für blau 1,0.

b) Benzol.

g Jod pro ccm	d	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00050	1,0	0,244	0,00205	1,941	0,000258	1,077	0,000465
0,00035	1,0	0,168	0,00209	1,334	0,000263	0,734	0,000477
0,00020	1,0	0,090	0,00223	0,748	0,000267	0,424	0,000472
0,00010	1,0	0,0313	0,00320	0,364	0,000275	0,212	0,000472
0,00005	1,0	0,0202	0,00247	0,188	0,000265	0,110	0,000457

c) Alkohol.

g Jod pro ccm	d	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00200	2,0	0,303	0,00659	—	—	—	—
0,00100	2,0	0,151	0,00664	—	—	—	—
0,00050	1,0	0,0650	0,00770	0,512	0,000978	1,748	0,000286
0,00035	2,0*	0,0451	0,00775	0,364	0,000963	1,232	0,000284
0,00020	2,0*	0,0187	0,0107	0,196	0,00102	0,654	0,000306
0,00010	2,0*	0,0087	0,0133	0,0885	0,00113	0,319	0,000313
0,00005	2,0	—	—	0,0406	0,00123	0,138	0,000362

*für blau 1,0.

d) Äther.

g Jod pro ccm	d	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00150	1,0	0,319	0,00470	—	—	—	—
0,00100	1,0	0,230	0,00435	—	—	—	—
0,00050	1,0	0,0981	0,00510	1,025	0,000488	—	—
0,00035	1,0	0,0668	0,00524	0,715	0,000490	1,300	0,000269
0,00020	1,0*	0,0347	0,00577	0,375	0,000533	0,757	0,000264
0,00010	1,0*	0,0123	0,00813	0,199	0,000503	0,351	0,000285
0,00005	2,0	—	—	0,0914	0,000547	0,159	0,000314

*für gelb 2,0.

e) Schwefelkohlenstoff.

g Jod pro ccm	d	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00050	1,0	0,463	0,000108	2,155	0,000232	0,658	0,000758
0,00035	1,0*	0,351	0,000996	1,455	0,000241	0,448	0,000781
0,00920	2,0**	0,201	0,000993	0,796	0,000251	0,236	0,000846
0,00010	2,0	0,0410	0,00244	0,367	0,000272	0,115	0,000866
0,00005	2,0	0,0232	0,00216	0,131	0,000382	0,0327	0,001558

* für gelb 2,0; ** für grün 1,0.

Man ersieht daraus, daß von einer Konstanz des Absorptionsverhältnisses keine Rede sein kann, obwohl der Konzentrationsunterschied nicht sehr groß ist. In allen Fällen ist ein deutlicher Gang des Absorptionsverhältnisses zu beobachten, wenn man von den Werten bei der niedrigsten Konzentration absieht. Diese können keinen allzu großen Anspruch auf Genauigkeit machen, weil der Unterschied in den Ablesungwinkeln ziemlich gering ist. Das Gleiche ist bei den meisten Werten im Gelb der Fall, wo alle Lösungen mehr oder weniger schwache Absorption zeigen. Es wäre wünschenswert gewesen, die Messungen bei größeren Schichtdicken auszuführen; da aber Küvetten mit solchen nicht zur Verfügung standen, so mußten wir uns mit den beiden Größen der oben erwähnten Absorptionsgefäße begnügen.

Am vertrauenswürdigsten sind noch die Werte für Gelb bei Benzol und Schwefelkohlenstoff, wo die Extinktionen erhebliche Größen annehmen; bemerkenswerterweise ist nun auch hier gerade eine verhältnismäßig gute Konstanz des Absorptionsverhältnisses zu beobachten.

Unterwerfen wir nun einmal die Absorptionsverhältnisse im Grün und Blau einer näheren Betrachtung — von denjenigen im Gelb soll aus dem vorher erwähnten Grunde ganz abgesehen werden — so finden wir bei allen untersuchten Lösungen, mit Ausnahme von Pyridin, bei sinkender Konzentration eine deutliche Zunahme des Absorptionsverhältnisses, welche, wie schon bemerkt, bei dem Schwefelkohlenstoff gering ist; bei dem Benzol im Blau kann fast mit einer Konstanz gerechnet werden. Das Umgekehrte tritt bei dem Pyridin ein, hier nimmt mit sinkender Konzentration das Absorptionsverhältnis in beiden ebengenannten Spektralbereichen ab.

Versuchen wir nun diese Erscheinungen zu erklären und betrachten, wie wir dies auch schon früher immer getan haben, zunächst die Verhältnisse bei zwei Lösungen mit extremen Farben, also einer braunen mit viel Additionsverbindung und einer violetten mit relativ viel freiem Jod, so finden wir bei Vergleichung der Extinktionskoeffizienten, daß die Extinktion

bei Pyridin- und Alkohollösung im Grün kleiner als im Blau, dagegen bei der Schwefelkohlenstofflösung das Umgekehrte der Fall ist. Wenn nun, wie dies ja bei den meisten Lösungen beobachtet worden ist, das Absorptionsverhältnis im Grün wächst und zwar bei fallender Konzentration, so muß man daraus auf eine Zunahme der relativen Menge der Additionsverbindung schließen, es steht diese Folgerung mit derjenigen Hantzschs aus der Änderung des Verteilungskoeffizienten im Einklang. Im Blau müßte dann jedoch das Absorptionsverhältnis nach dem im vorletzten Satz Gesagten abnehmen. Dies ist nun aber keineswegs der Fall, wenn von der angenäherten Konstanz bei dem Benzol abgesehen wird; in allen Fällen tritt auch hier mit sinkender Konzentration Zunahme des Absorptionsverhältnisses ein. Bei der Pyridinlösung, wo das Absorptionsverhältnis im Grün abnimmt, konnte man im Blau eine Zunahme erwarten, jedoch tritt auch hier eine Abnahme ein.

Da jedenfalls bei dieser geringen Konzentration keine wesentlichen Änderungen des Additionsgrades eintreten werden, so kann man auf die versuchte obige Weise, nach der ja die Zunahme der Additionsverbindung mit sinkender Konzentration gerade die entgegengesetzte spektrale Änderung bedingen müßte, die Erklärung der Erscheinung nicht bewirken. Wir müssen uns damit begnügen, das von Ed. Thiele schon Festgestellte zu bestätigen, wonach eben das Beersche Gesetz für verdünnte Jodlösungen keine Gültigkeit besitzt. Ed. Thiele aber hat versucht, als Grund für diese Tatsache eine rein physikalische Erklärung zu geben. Er nimmt an, daß die Schwingungsamplitude der gelösten Teilchen mit der Konzentration geändert wird; jedoch wird dieser Anschauung auch nur wenig Berechtigung zukommen. Uns schien es wahrscheinlicher, daß vielleicht chemische Änderungen irgend welcher Art im Spiele seien und haben zunächst an die elektrolytische Dissoziation gedacht. Auf diese Weise sind wir dazu gekommen, die Leitfähigkeit für den elektrischen Strom an Lösungen von Jod in organischen Flüssigkeiten zu unter-

suchen. Es wurde dazu die Methode von Kohlrausch angewendet und zwar bei folgender Versuchsanordnung:

An die beiden Enden der Wheastonschen Brücke war das Telephon angeschlossen. Der durch ein kleines Induktorium erzeugte Wechselstrom wurde einerseits zum Vergleichswiderstand und dem einen Pol des Meßgefäßes, andrerseits zum Schleifkontakt geleitet. Die noch freien Klemmen des Meßgefäßes und Vergleichswiderstandes waren je mit einem Brückenende verbunden. Zur Erzeugung des Primärstromes diente ein Akkumulator. Bei der Wahl des Meßgefäßes, wir haben ein solches nach Ostwald verwendet, mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß die Widerstandskapazität desselben nicht sehr groß war, weil jedenfalls die Widerstände der zu untersuchenden Lösungen ziemlich beträchtlich sein würden. Die Bestimmung der Widerstandskapazität geschah mit $^1/_{10}$ n Chlorkaliumlösung, nachdem vorher die Elektroden auf elektrolytischem Wege platiniert worden waren. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20° C ausgeführt; für die Konstanthaltung dieser Temperatur kam der schon bei den Löslichkeitsversuchen benutzte Thermostat zur Verwendung. Die Vergleichswiderstände waren zum Teil recht große, bis 35600 Ohm, trotzdem aber noch nicht ausreichend, bei allen Lösungsmitteln die Leitfähigkeit zu messen.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für die molekularen Leitfähigkeiten zusammengestellt; sie sind erhalten worden durch Multiplikation der spezifischen Leitfähigkeit mit der Verdünnung, d. h. der Anzahl Liter, in welcher ein Gramm-Molekül gelöst ist.

Wie man sieht, ist bei den braunen Lösungen eine beträchtliche Leitfähigkeit vorhanden. Auch bei den violetten Lösungen konnte eine solche festgestellt werden, jedoch war sie so gering, daß eine Messung mit den zur Verfügung stehenden Vergleichswiderständen nicht möglich war. Man erkennt ferner, daß die Lösungsmittel mit niedriger Dielektrizitätskonstante als Jodlösung keine meßbare Leitfähigkeit zeigen.

Tabelle 9.

1 g-Mol. Jod auf Liter	Pyridin	Alkohol	Äthyl-acetat	Eisessig	Nitro-benzol	Aceton	Äther
10	—	—	—	—	—	—	0,023
50	1,396	1,017	0,285	0,074	2,214	61,28	—
62,5	—	—	—	0,113	—	—	—
83,3	—	—	—	0,131	—	—	—
100	1,823	1,407	0,310	—	3,784	69,22	—
200	2,249	2,982	0,426	—	—	72,20	—
400	2,573	4,641	—	—	—	—	—
800	—	6,539	—	—	—	—	—
Dielektrizitätskonstante	12,4	26	6,1	9,7	36	25	4,3

Benzol 2,3
Chloroform 5,2
Schwefelkohlenstoff 2,6
} Leitfähigkeit nicht meßbar.

Ganz besonders wichtig ist es nun, daß mit zunehmender Verdünnung das Molekularleitvermögen steigt, wie bekanntermaßen in wässrigen Lösungen. Zu bemerken ist nun noch, daß diese Werte Anfangswerte sind, d. h. die Messung ist sofort ausgeführt worden, sobald sich die Lösung im Elektrodengefäß befand. Untersuchte man nämlich nach 10 und 20 Minuten wieder, so stellte sich heraus, daß die Werte ziemlich schnell beträchtlich gestiegen waren. Ganz auffallend stark sind diese Änderungen beim Pyridin und Alkohol. Letztere gibt z. B. innerhalb einer Stunde folgende Werte für $^1/_{50}$ normale Lösung:

Brückeneinstellung	Mol. Leitfähigkeit	Zeit
546	1,017	sofort
473	1,363	nach 10 Minuten
432	1,608	„ 20 „
383	—	„ 30 „
350	—	„ 40 „
325	—	„ 50 „
299	2,867	„ 60 „

Vorher hatte die Lösung $^1/_2$ Stunde im Thermostat gehangen, damit sich die Temperatur ausgleichen konnte. Von Wasser rührten diese Veränderungen nicht her; denn gab man solches zur Lösung hinzu, so wurde zwar die Leitfähigkeit um ein Geringes größer, jedoch bei weitem nicht um so viel, als wie sie sich innerhalb 10 Minuten ohne Wasserzusatz änderte. Es lag nun die Vermutung nahe, daß wahrscheinlich das auf dem Elektroden so fein verteilte Platin in der Lösung durch katalytische Wirkung eine Reaktion hervorrief. Wir haben deshalb in die Alkohollösung Platinschwamm gebracht und dann drei Tage stehen lassen. Bei der nunmehr erfolgten Messung zeigte sich, daß die molekulare Leitfähigkeit bis auf 44,068 gestiegen war; merkwürdigerweise trat nun nach 10 und 20 Minuten keine Änderung mehr ein. Auch nachdem die Lösung noch 2 Stunden mit Platinschwamm geschüttelt worden war, konnte keine andere Einstellung beobachtet werden, was auf den Eintritt eines Gleichgewichtes schließen ließ. Bei Versuchen mit Pyridin wurden dieselben Erscheinungen beobachtet.

Dieselben Änderungen, wie mit feinverteiltem Platin, wurden auch durch längeres Stehenlassen der Lösungen festgestellt, nur geht hierbei die Reaktion viel langsamer vor sich. Die vorhin erwähnte Alkohollösung gab, nachdem sie $5^1/_2$ Stunde im Thermostat gehangen hatte, bei der Untersuchung folgende Werte:

Brückeneinstellung	Mol. Leitfähigkeit	Zeit
530	—	sofort
480	—	nach 10 Minuten
450	—	„ 20 „
416	—	„ 30 „
397	—	„ 40 „

nach drei Tagen erhielten wir folgende Werte:

Brückeneinstellung	Mol. Leitfähigkeit	Zeit
395	—	sofort
355	—	nach 10 Minuten
338	—	„ 20 „
315	—	„ 30 „

Der Anfangswert nach 3 Tagen ist also annähernd gleich demjenigen einer frischen Lösung nach einer halben Stunde im Elektrodengefäß.

Sehr auffallend verhielt sich das Aceton. Eine ganz frisch bereitete Jodlösung davon zeigte zunächst sehr geringe Leitfähigkeit, welche sich aber in der Zeit von $^1/_2$ bis 1 Stunde bis zu den in der Tabelle Nr. 9 angegebenen Werten steigerte. Es ist jedoch hierbei merkwürdig, daß der Eintritt des Gleichgewichtes so schnell auch ohne Platinschwamm erfolgt.

Verhältnismäßig geringe Änderungen sind bei Nitrobenzol, Äthylacetat und Eisessig zu beobachten gewesen. Die Werte derselben sind in den folgenden Tabellen angegeben:

Brückeneinstellung	Mol. Leitfähigkeit	Zeit
	Nitrobenzol	
614	1,391	sofort
590	—	nach 10 Minuten
581	—	„ 20 „
575	1,635	„ 30 „
569	—	„ 45 „
565	1,703	„ 60 „
554	1,781	„ 2 Stunden
	Äthylacetat	
760	0,267	sofort
753	0,277	nach 10 Minuten
748	0,285	„ 30 „
743	0,292	„ 50 „
739	0,298	„ 1 Stunde
730	0,313	„ 2 Stunden
	Eisessig	
925	0,069	sofort
915	—	nach 10 Minuten
911	—	„ 20 „
910	0,084	„ 40 „
910	—	„ 1 Stunde

Bei Äther mußte bis zur Konzentration der $^1/_{10}$ Normallösung heraufgegangen werden, um überhaupt die Leitfähigkeit mit den zur Verfügung stehenden Widerständen messen zu können; Differenzen traten innerhalb einer halben Stunde nicht auf.

Angestellte Versuche mit nicht platinierten Elektroden haben ergeben, daß dabei auch noch Änderungen der Leitfähigkeit eintreten, daß dieselben jedoch viel geringer sind als bei Verwendung platinierter Elektroden.

Wie aus diesen besonderen Versuchen hervorgeht, wird man bei der Betrachtung der Leitfähigkeit einer Lösung von Jod in organischen Mitteln vorsichtig zu sein haben. Offenbar treten, wie das auch speziell aus der sauren Reaktion, die Jod-Alkohol und Jod-Acetonlösungen bei längerem Stehen annehmen, hervorgeht, Oxydations- und Reduktionsprozesse ein, die durch Platin katalytisch beschleunigt werden und ein Anwachsen der Leitfähigkeit infolge der Bildung von Jodwasserstoff bedingen. Hiermit dürfte auch in Zusammenhang zu bringen sein, daß sich die Resultate der photometrischen Messungen so schwer reproduzieren lassen.

Sieht man jedoch von den durch längeres Stehenlassen oder der Einwirkung des feinverteilten Platins erfolgten Veränderungen ab, so kann man doch feststellen, daß bei den braunen Lösungen von Anfang an ein gewisses molekulares Leitvermögen vorhanden ist. Da sich nun dasselbe mit zunehmender Verdünnung erhöht, so läßt sich diese Erscheinung kaum anders erklären, als daß eine elektrolytische Dissoziation eingetreten ist. Eine solche kann aber wiederum nur dort auftreten, wo eine chemische Verbindung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel vorgelegen hat. Für Alkohol wäre dann der Vorgang etwa wie folgt aufzufassen:

$$C_2H_5OHJ_2 = C_2H_5OHJ^{\cdot} + J'.$$

Angenommen nun, daß die gebildeten Jonen besondere Farbe besitzen, so könnte vielleicht auf einen solchen Vorgang die festgestellte Tatsache, daß bei verdünnten Jodlösungen das Beersche Gesetz keine Gültigkeit besitzt, zurückgeführt werden.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit zusammengefaßt sind kurz folgende:

Die Jodlösungen, welche das Absorptionsmaximum im mittleren Teile des sichtbaren Spektrums besitzen — es sind dies die Lösungen, welche als „violett" bezeichnet worden sind — verschieben beim Erhitzen die Absorptionsgrenze nach dem roten Teile des Spektrums, bei Abkühlung tritt das Entgegengesetzte ein. Es nähern sich also bei dem Erhitzen diese Lösungen der Farbe des Joddampfes. Im Ultroviolett ist das Verhalten so, daß Jod die Absorption des betreffenden Lösungsmittels vergrößert, welche bei Erhitzung ebenfalls zurückgeht.

Die als „braun" bezeichneten Lösungen — das sind die, bei welchen unter gleichen Konzentrationsbedingungen wie bei den vorhergehenden nach dem violetten Ende hin vollständige oder fast vollständige Absorption eingetreten ist — besitzen ebenfalls, namentlich bei Abkühlung, eine erhebliche Veränderlichkeit der Absorption. Besonders empfindlich sind sie gegen höhere Temperatur, welche oft zu dauernder Veränderung und Zersetzung führt.

Es war möglich, die Spektren von SO_2- und Tiophen-Jodlösungen, welche bei Zimmertemperatur dem Typus der „braunen" Lösungen zugehören, durch bloßes Erhitzen in solche von „violettem" Charakter zu verwandeln. Nach Eintritt der ursprünglichen Temperatur war auch der frühere spektrale Zustand wieder zurückgekehrt. Aus allen diesen Tatsachen konnte gefolgert werden, daß bei den „violetten" Jodlösungen weniger, bei den „braunen" mehr Addition zwischen Jod und Lösungsmittel vorhanden ist und daß die Menge dieser Anlagerungsverbindung bei Temperaturerhöhung vermindert, bei Abkühlung dagegen vermehrt wird.

Durch die Bestimmung der Lösungswärme und der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln wurde gefunden, daß die Bildung der Additionsverbindungen unter Wärmeentwicklung vor sich gehen muß.

Bei den kryoskopischen Messungen kam die addierende Kraft der einzelnen Lösungsmittel in derselben Reihenfolge wie bei den optischen Versuchen zum Ausdruck, jedoch nur unter der Voraussetzung, daß durch Assoziation keine Komplikationen eintraten. Im Anschluß an diese Versuche wurde die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Tetrachlorkohlenstoffs zu 299 gefunden.

Das Zustandekommen der spektralen Verschiebungen (namentlich durch Zunahme der Additionsverbindung bei Abkühlung) konnte so erklärt werden, daß der Additionsverbindung im allgemeinen ein Maximum der Absorption im Ultraviolett zukommt. Da nun aber hier die Absorption des Lösungsmittels starken Einfluß ausübt, und Jod diese Absorption vergrößert, so wird der dem freien Jod zukommende Absorptionsstreifen mehr oder weniger von dem der Additionsverbindung überdeckt werden. Wurde also die relative Menge von freiem Jod und Additionsverbindung zugunsten der letzteren geändert, so trat eine scheinbare Annäherung des dem freien Jod zukommenden Absorptionsmaximums an dasjenige der Additionsverbindung ein.

Durch Prüfung des Beerschen Gesetzes wurde der Einfluß der Verdünnung bei Jodlösungen festgestellt; es wurde dieses Gesetz als nicht gültig gefunden. Bei einer größeren Anzahl von Jodlösungen wurde ferner eine immerhin beträchtliche molekulare Leitfähigkeit für den elektrischen Strom festgestellt. Da diese sich nun mit der Verdünnung änderte, so konnte geschlossen werden, daß die beobachteten spektralen Änderungen mit Ionenbildung in engem Zusammenhang stehen.

Endlich wurde bei diesen Versuchen noch gefunden, daß bei den Jodlösungen zeitliche Veränderungen erfolgen und daß die Reaktionen, welche diese Änderungen bedingen, durch feinverteiltes Platin katalytisch beschleunigt werden.

Vita.

Ich, Albin Hermsdorf, evangel.-lutherischer Konfession, geboren am 1. Februar 1884 zu Noßwitz bei Rochlitz (Sachsen), besuchte 4 Jahre die Volksschule meines Heimatsortes und sodann 2 Jahre die I. Bürgerschule zu Rochlitz. Ostern 1896 trat ich in die dortige Realschule ein und erlangte Ostern 1901 den Berechtigungsschein für den einjährig-freiwilligen Militärdienst. Hierauf besuchte ich die chemische Abteilung der Königlichen Gewerbe-Akademie zu Chemnitz und absolvierte bis Michaelis 1904 die vorgeschriebenen 7 Semester. Vom 15. Dezember dieses Jahres bis zum 30. September 1906 war ich in der „Chemischen Fabrik Heinrichshall" als Laboratoriumschemiker tätig. Vom letztgenannten Zeitpunkt ab studierte ich 6 Semester Chemie an der Universität Leipzig und bestand während der beiden ersten Semester die Verbandsprüfungen für anorganische und organische Chemie. Zur Zeit bin ich im Landwirtschaftlichen Institut der Universität Leipzig, Abteilung für spezielle Pflanzenbau- und Tierzuchtlehre, als Assistent tätig.